

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIANE BOIKO BOHONE

AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS BASEADAS NA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO
SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO EM MEIO AQUOSO VISANDO A SORÇÃO
DE TRIAZINAS

CURITIBA
2017

JULIANE BOIKO BOHONE

AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS BASEADAS NA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO
SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO EM MEIO AQUOSO VISANDO A SORÇÃO
DE TRIAZINAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de doutora – Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Coorientador: Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva

CURITIBA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

B677a

Bohone, Juliane Boiko

Avaliação de estratégias baseadas na técnica de extração sortiva em barra de agitação em meio aquoso visando a sorção de triazinas / Juliane Boiko Bohone. – Curitiba, 2017.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate.

Coorientador: Bruno José Gonçalves da Silva.

1. Triazinas. 2. MTK10. 3. Resinas epóxi. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abate, Gilberto. III. Silva, Bruno José Gonçalves da. IV. Título.

CDD: 543

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

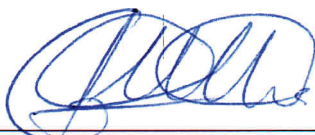
TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DE ESTRATÉGIAS BASEADAS NA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO SORTIVA EM BARRA DE AGITAÇÃO EM MEIO AQUOSO VISANDO A SORÇÃO DE TRIAZINAS

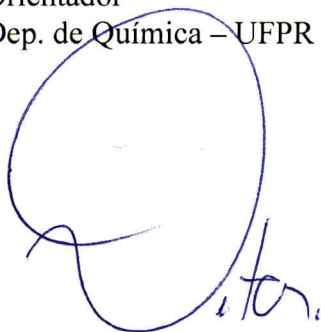
por

JULIANE BOIKO BOHONE

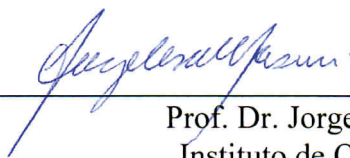
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



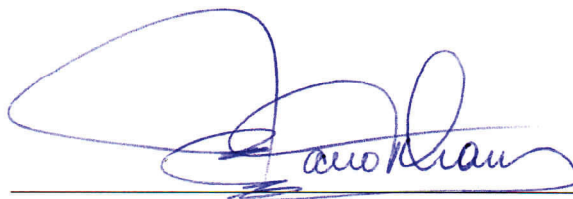
Prof. Dr. Gilberto Abate
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
Dep. de Química – UEM



Prof. Dr. Jorge Cesar Masini
Instituto de Química – USP



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 18 de dezembro de 2017.

Dedico esta tese ao meu esposo Zaqueu, aos meus pais Maria e Severo e ao meu irmão Gustavo pelo apoio durante essa longa jornada.

Também dedico ao Professor Gilberto, pelo carinho e amizade.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, quero agradecer a Deus, por ter abençoado todos os dias da minha vida, e por me dar forças para continuar mesmo com tantos obstáculos.

Aos meus pais, pela amor, confiança e dedicação.

Ao meu irmão que sempre, com muito carinho colaborou com meus estudos.

Ao meu marido, grande companheiro, que sempre está presente em todos os momentos.

Ao meu orientador, professor Dr. Gilberto Abate pela orientação, confiança, incentivo e apoio no decorrer da realização desse trabalho, e pelos vínculos afetivos formados durante esses anos, que espero, perdure por muitos ainda.

Ao Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva, pela co-orientação, por todo o apoio e disponibilidade nos diversos momentos, durante todo o desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela correção dos relatórios anuais, pela disponibilidade, pelo empréstimo de equipamentos e pelas contribuições na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta Zamora, pela disponibilidade, todas as vezes em que precisei, pelo empréstimo de equipamentos e pelas contribuições na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Lauro C. Dias Jr. pelas contribuições na banca de qualificação.

Aos professores: Dr. Jorge Cesar Masini e Prof. Dr Vitor de Cinque Almeida, por aceitarem participar da banca de defesa.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em química da Universidade Federal do Paraná.

A UNIUV, pela liberação parcial para execução deste trabalho e pelo auxílio financeiro concedido durante todos esses anos, possibilitando o meu crescimento profissional.

As estagiárias da UNIUV, Thauany, Laryssa e Marcos por toda ajuda e pelo carinho e aos estagiários da AGEXCOM Thainá e Jean Pierre pela contribuição com algumas das imagens desse trabalho.

A Caroline Weber, aluna de Iniciação Científica, pela dedicação, empenho e colaboração no desenvolvimento desse projeto, e pela amizade.

Aos estagiários, IC, mestrandos e doutorandos do Laboratório de Química Analítica Ambiental, pela amizade e conhecimentos trocados durante esses anos. Agradeço em especial a Elisandra Carolina Martins por toda ajuda, pelas contribuições, pelo seu apoio, por sua amizade e todas as inúmeras conversas. Ao Rafael Dolatto e Luis Fernando Amorim, por toda ajuda e amizade.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica pela realização das microscopias eletrônicas de varredura.

A Bianca e Larissa por toda ajuda na utilização do LC.

Ao Grupo de Química Ambiental, pelo apoio dos professores e alunos.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, e ao Programa de Pós-graduação em química pela possibilidade de realizar esse trabalho.

À FINEP pelo auxílio financeiro.

“ Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota ”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Embora as técnicas cromatográficas sejam largamente empregadas para a determinação de um grande número de analitos, usualmente se faz necessária uma etapa prévia voltada para a extração e concentração das espécies de interesse. Tendências atuais apresentam técnicas miniaturizadas em fase líquida ou em fase sólida, tendo como principais vantagens o emprego de volume de solvente na ordem de microlitros, baixo custo, simplicidade, sensibilidade, rapidez e compatibilidade com a técnica de quantificação. Diversas fases sorventes comerciais como C18, HLB, PAH, SCX e PDMS vêm sendo utilizadas em procedimentos como extração em fase sólida (SPE), microextração em fase sólida (SPME) e extração sortiva em barra de agitação (SBSE). Fases minerais como a montmorilonita possuem atrativas características de sorção de diversos micropoluentes. A SBSE é uma técnica de extração não exaustiva que utiliza uma barra de agitação magnética recoberta com polidimetilsiloxano (PDMS) como fase extratora na sua versão comercial, com capacidade de reutilização, em torno de 20 a 100 vezes, direcionada mais para os analitos apolares. A fim de suprir essa limitação, diversos trabalhos vêm sendo propostos na literatura utilizando fases alternativas ou abordagens direcionadas para a extração de espécies mais polares. No presente trabalho, foram confeccionadas barras de agitação em vidro revestidas com resina epóxi ou resina odontológica, utilizando como fase sorvente a fase mineral montmorilonita da Aldrich (MTK10). Essas barras apresentaram baixa resistência mecânica e química após serem utilizadas por um curto período de tempo. Assim, o uso de outra resina comercial a base de epóxi (Durepóxi®) foi proposta para a confecção de barras sortivas com a inserção de C18, HLB, PAH, SCX na superfície. Embora resultados relativamente elevados de sorção do herbicida atrazina (AT) foram observados, não foram obtidos resultados reprodutíveis, o que provavelmente tenha sido em decorrência da fraca interação das fases sorventes na superfície da resina, evidenciado por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Também foi proposto o uso de barras de Durepóxi® modificadas pela incorporação de 30% (m/m) de MTK10. Um suporte em Teflon® foi confeccionado para acomodar as barras sortivas, e proporcionar a agitação impedindo o atrito entre a barra e o frasco de extração. As barras foram aplicadas previamente para extração e concentração de AT, por quantificação espectrofotométrica e posteriormente para outras triazinas, utilizando a técnica de cromatografia a líquido. As barras de epóxi contendo 30% de MTK10 demonstraram um bom desempenho de sorção para a AT, com valores próximos de 70% de remoção de AT do meio aquoso. Foi estudado também o processo de sorção de uma solução mista das triazinas: ametrina, simazina, desetil-atrazina, desisopropil-atrazina e AT, sendo que a remoção máxima observada foi em torno de 40% para a ametrina. Além disso, baixos valores de recuperação empregando acetonitrila para dessorção foram observados, impedindo obter resultados de fatores de enriquecimento. Esse problema pode estar relacionado com o bloqueio dos sítios de sorção da MTK10 ou com a baixa disponibilidade dessa fase. Talvez, os analitos tenham migrado para o interior das barras, propiciando um processo irreversível de sorção e impedindo a recuperação dos mesmos. As dificuldades aqui observadas indicam a necessidade de estudos mais aprofundados em termos de caracterização dos processos de sorção e de dessorção, visando obter extração e concentração satisfatória dos compostos triazínicos.

Palavras-chave: SBSE. Triazinas. MTK10. Durepóxi®. Molde e Suporte em Teflon®.

ABSTRACT

Although the chromatographic techniques are largely employed to determine a great number of analytes, a prior step is usually required for extracting and concentrating the target species. Current trends present miniaturized techniques in liquid or solid phase, with the main advantages the use of solvent volume as microliters, low cost, simplicity, sensitivity, speed and compatibility with the quantification technique. A lot of commercial sorbent phases such as C18, HLB, PAH, SCX and PDMS have been used in procedures such as solid-phase extraction (SPE), solid-phase microextraction (SPME) and stir-bar sorbent extraction (SBSE). Mineral phases like montmorillonite have appropriate sorption characteristics of several micropollutants, and this is indicative that it could be used in solid-phase extraction techniques. SBSE is a non exhaustive extraction technique that makes use of a magnetic stir bar covered by polydimethylsiloxane (PDMS) as the extracting phase in its commercial version and the bars can be reutilized between 20 and 100 times, with application more directed for the non-polar analytes. In order to overcome this limitation, several papers have been proposed in the literature by using alternative phases or approaches towards the extraction of more polar species. In the present paper, glass stir bars were covered by an epoxy resin or dental resin, using the mineral phase montmorillonite purchased from Aldrich (MTK10). These bars presented low mechanical and chemical resistance after a short time of use. Thus, it was proposed the use of another commercial resin (Durepoxi®) to produce the sorptive bars using C18, HLB, PAH, SCX in the surface. Even though relatively high sorption results for the herbicide atrazine (AT) were observed, reproducible results were not obtained, probably due to a weak interaction among the sorbent phases in the resin surface, which was corroborated which was evidenced by scanning electron microscopy images. Furthermore, it was proposed the use of Durepoxi® bars modified by the use of 30% (w/w) MTK10. A Teflon® support was made to maintain the sorptive bars and to provide the stirring preventing the friction between the bar and the extraction flask. The bars were previously used for the extraction and concentration of AT, by spectrophotometric quantification and afterwards, for other triazines, by using the technique of liquid chromatography. The epoxy bars with 30% MTK10 presented an appropriate sorption performance for AT, close to 70% of AT removal from aqueous medium. It was also studied the sorption process of a mixed solution of the triazines: ametryne, simazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and AT, and the maximum removal was close to 40% for ametryne. In addition, low recovery values were verified by using acetonitrile for the desorption step, were observed preventing to obtain enrichment factors. This drawback may be related to the blockage of the sorption sites of MTK10 or with the low amount of this phase. Perhaps the analytes have migrated inside the bars, affording an irreversible sorption process and preventing their recovery. The difficulties observed here, suggest the need of more in-depth studies, in terms of characterization of the sorption and desorption processes, aiming to accomplish a satisfactory extraction and preconcentration of the triazine compounds.

Key-words: SBSE. Triazines. MTK10. Durepoxi®. Mold and Support in Teflon®.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	DIAGRAMA RESUMIDO DE ALGUMAS TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO MINIATURIZADAS BASEADAS EM SORÇÃO USUALMENTE EMPREGADAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS EM DIVERSOS TIPOS DE MATRIZES	22
FIGURA 2 –	ESTRUTURA GENÉRICA DA MONTMORILONITA	26
FIGURA 3 –	DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO POR SPME	27
FIGURA 4 –	BARRA DE AGITAÇÃO PARA SBSE	29
FIGURA 5 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA EXEMPLIFICANDO OS MODOS DE SBSE	31
FIGURA 6 –	MODOS GERAIS DE OPERAÇÃO DE SBSE.....	31
FIGURA 7 –	ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS COMPOSTOS TRIAZÍNICOS	38
FIGURA 8 –	BARRA DE AGITAÇÃO SBSE REVESTIDA COM RESINA EPÓXI E RESINA ODONTOLÓGICA	48
FIGURA 9 –	MOLDE EM TEFLON® PARA CONFECÇÃO DAS BARRAS DE DUREPÓXI®	49
FIGURA 10 –	BARRAS DE DUREPÓXI® CONFECCIONADAS A PARTIR DO MOLDE DE TEFLON®	50
FIGURA 11 –	SUORTE DE AGITAÇÃO EM TEFLON® PARA BARRA DE SBSE	50
FIGURA 12 –	BARRAS DE AGITAÇÃO DE DUREPÓXI® PARA SBSE	51
FIGURA 13 –	SISTEMA PROPOSTO PARA AGITAÇÃO POR SBSE	52
FIGURA 14 –	REAÇÕES QUÍMICAS DA ATRAZINA PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA	55
FIGURA 15 –	ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPOSTO FORMADO COM AT PARA DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE MÁXIMA ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS	56
FIGURA 16 –	CURVA ANALÍTICA DA ATRAZINA NA REGIÃO DO VISÍVEL	57

FIGURA 17 – CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO CONTENDO A MISTURA DOS PADRÕES DE DIA, DEA, SIM, AT E AM	58
FIGURA 18 – CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA OS ANALITOS TRIAZÍNICOS	60
FIGURA 19 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO PERCENTUAL DAS TRIAZINAS REALIZADA EM BATELADA UTILIZANDO OS SORVENTES C18, CN, HLB, MTK10, NH ₂ , PAH E SCX	63
FIGURA 20 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO PERCENTUAL DAS TRIAZINAS REALIZADA EM BATELADA UTILIZANDO OS SORVENTES C18, HLB, MTK10 E PAH	66
FIGURA 21 – CROMATOGRAMAS OBTIDOS UTILIZANDO UMA BARRA DE RESINA COMPOSTA MICROHÍBRIDA	72
FIGURA 22 – AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA RESINA COMPOSTA MICROHÍBRIDA EM ACN:H ₂ O	74
FIGURA 23 – ESTUDO DE SORÇÃO DAS BARRAS DE DUREPÓXI®	76
FIGURA 24 – ESTUDO DE DESSORÇÃO DAS BARRAS DE DUREPÓXI®	78
FIGURA 25 – ESTUDO DA SORÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO AS BARRAS DE DUREPÓXI®	80
FIGURA 26 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DE UMA BARRA DE DUREPOXI®	81
FIGURA 27 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DAS BARRAS CONFECCIONADAS DE DUREPOXI® E AS FASES SORVENTES C18, HLB, MTK10 E PAH.....	82
FIGURA 28 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DA BARRA DE DUREPOXI® E HLB	83
FIGURA 29 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA DA SUSPENSÃO DAS FASES EXTRATORAS	84
FIGURA 30 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DAS BARRAS MODIFICADAS DE DUREPÓXI® E MTK10, CONTENDO ENTRE 10 E 40 % DE MTK10 NA COMPOSIÇÃO	85
FIGURA 31 – INFLUÊNCIA DO VOLUME NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	87

FIGURA 32 – INFLUÊNCIA DO pH NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	88
FIGURA 33 – INFLUÊNCIA DO TEMPO NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	89
FIGURA 34 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	90
FIGURA 35 – INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	91
FIGURA 36 – INFLUÊNCIA DO VOLUME DA SOLUÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	93
FIGURA 37 – INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	94
FIGURA 38 – INFLUÊNCIA DO TEMPO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	95
FIGURA 39 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	96
FIGURA 40 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	97
FIGURA 41 – INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10	98

FIGURA 42 – RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO ACN EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DA SORÇÃO	100
--	-----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	EXEMPLOS DE APLICAÇÕES DA SBSE	32
TABELA 2 –	PROPRIEDADES DOS HERBICIDAS DA CLASSE DAS TRIAZINAS	37
TABELA 3 –	PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS POR LC – DAD	61
TABELA 4 –	ESTUDO DE SORÇÃO DE AT PELO EMPREGO DAS BARRAS DE RESINA EPÓXI RECOBERTAS COM MTK10	68
TABELA 5 –	ESTUDO DE SORÇÃO DE AT PELO EMPREGO DAS BARRAS DE RESINA EPÓXI E MTK10	70
TABELA 6 –	ESTUDO DE SORÇÃO DE AT PELO EMPREGO DAS BARRAS DE RESINA COMPOSTA MICROHÍBRIDA (ODONTOLÓGICA) E MTK10	71
Tabela 7 –	Dados obtidos para recuperação de DIA, DEA, SIM, AT E AM	102

SIGLAS

ACN	Acetonitrila
AM	Ametrina
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AT	Atrazina
C2	Dissilano
C8	Octilsilano
C18	Octadecilssilano
CN	Grupo ciano
CW	Carbowax
Cw	Concentração do analito
DEA	Desetil-atrazina
DIA	Desisopropil-atrazina
EG	Etilenoglicol
GC	Cromatografia a gás
GC–MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
HF–LPME	Microextração em fase líquida com fibra oca
HLB	Poli(divinilbenzeno-co-N-vinilpirrolidona
HS–SBSE	Extração sortiva em barra de agitação por <i>headspace</i>
HS–SPME	Microextração em fase sólida por <i>headspace</i>
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol/água
LC	Cromatografia a líquido
LC–MS/MS	Cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas sequencial
LC–DAD	Cromatografia a líquido acoplada à detector de fotodiodos
LC–UV	Cromatografia a líquido acoplada à detector ultravioleta
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
LLE	Extração líquido-líquido
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LPME	Microextração em fase líquida
MEPS	Microextração em sorvente empacotado

MIL	Líquido iônico magnético
m _{SBSE}	Massa do analito na fase sorvente
MT	Montmorilonita
MTK10	Fase mineral montmorilonita–Aldrich
m _w	Massa do analito na fase aquosa
NH ₂	Grupo amino
OMS	Organização mundial da saúde
PA	Poliacrilato
PAH	Cartucho utilizado para extração em fase sólida de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Polietilenoglicol
PVA	Polivinilálcool
RSD	Desvio Padrão Relativo
SBSE	Extração sortiva em barra de agitação
SCX	Cartucho com fase para troca catiônica com ácido benzenossulfônico
SIM	Simazina
SME	Microextração por solvente
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Microextração em fase sólida
TD	Dessorção térmica
UV-VIS	Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível
β-CD	β-ciclodextrina

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS	21
2.1.1	Fases sorventes e extração em fase sólida	23
2.1.1.1	Montmorilonita	25
2.1.2	Formas miniaturizadas de extração e extração sortiva em barra de agitação	27
2.1.2.1	Formas de utilização e aplicações da SBSE	30
2.1.2.2	Determinação de herbicidas da classe das triazinas e aplicações por SBSE	36
3.	OBJETIVOS	42
3.1	OBJETIVO GERAL	42
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	43
4.2	EQUIPAMENTOS AUXILIARES	43
4.3	METODOLOGIA	44
4.3.1	Preparo das soluções	44
4.3.2	Determinações espectrofotométricas de AT	45
4.3.3	Determinações cromatográficas das triazinas	46
4.3.4	Tratamento da fase mineral MTK10	46
4.4	AVALIAÇÃO DOS SORVENTES SELECIONADOS	47
4.4.1	Estudos de sorção em batelada	47
4.5	PREPARO DAS BARRAS PARA SBSE	47
4.5.1	Barras de resina epóxi e resina composta microhíbrida	47
4.5.2	Barras de resina Durepóxi®	49
4.6	EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS UTILIZANDO AS BARRAS DE SBSE	51
4.7	DESSORÇÃO	52
4.8	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO	53
4.9	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DAS BARRAS	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54

5.1	MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO E PARÂMETROS DE MÉRITO PARA A DETERMINAÇÃO DE AT	54
5.1.1	Considerações preliminares para determinação de AT	54
5.1.2	Curvas Analíticas e Parâmetros de mérito	56
5.2	MÉTODO CROMATOGRÁFICO E PARÂMETROS DE MÉRITO	58
5.2.1	Separação cromatográfica e parâmetros de mérito obtidos para os herbicidas	58
5.3	AVALIAÇÃO DOS SORVENTES POR EXPERIMENTOS EM BATELADA	62
5.4	AVALIAÇÃO DA SORÇÃO DAS BARRAS DE SBSE	67
5.4.1	Estudo do tempo de sorção de AT empregando a barra epóxi e MTK10	68
5.4.2	Experimentos de sorção empregando as barras preparadas resina composta microhíbrida e MTK10	71
5.4.3	Avaliação da estabilidade da barra em solventes	74
5.4.4	Estudo de sorção com as barras de Durepóxi®	75
5.4.4.1	Características das barras de resina epóxi Durepóxi®	81
5.4.5	Características das barras modificadas de resina epóxi Durepóxi® e MTK10	84
5.4.6	Estudo das variáveis de extração utilizando a barra modificada de Durepóxi® e MTK10 na sorção de AT por espectrofotometria	86
5.4.7	Estudo das variáveis de extração utilizando a barra modificada de Durepóxi® e MTK10 na sorção das triazinas DIA, DEA, SIM, AT e AM por LC-DAD	92
5.5	DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS SORVIDAS PELA BARRA DE SBSE MODIFICADA POR DUREPÓXI® COM 30% DE MTK10.....	99
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos métodos analíticos, com o propósito de extração e pré-concentração de analitos, requer algumas etapas prévias durante o preparo de amostra como limpeza e adequação da concentração, além de ser a etapa mais crítica e lenta com maior possibilidade de erros do operador. A importância do preparo de amostras fez com que algumas técnicas e métodos fossem desenvolvidos, principalmente para amostras mais complexas como, por exemplo, as ambientais, alimentos e fluídos biológicos. Esses métodos devem propiciar um baixo consumo de reagentes, solventes e amostras tempos menores de extração e com baixo custo.

Alguns métodos que fazem uso de extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME) são alternativas que permitem a miniaturização do sistema, com grande praticidade após a otimização dos parâmetros de extração e concentração, com custo relativamente baixo.

A extração sortiva em barra de agitação (SBSE) foi introduzida como técnica inovadora para preparo de amostras e segue os mesmos princípios que a SPME, baseando-se no equilíbrio de partição do soluto nas fases sorventes presentes no sistema analítico. Inicialmente os dispositivos analíticos propostos para SBSE foram constituídos por barras de agitação magnética, onde um magneto é incorporado dentro de tubos de vidro selados e revestidos com um material sorvente, sendo inicialmente utilizado o polidimetilsiloxano (PDMS). Durante a extração, as barras magnéticas são colocadas em contato com o analito nos modos de imersão direta ou por *headspace*. Em SBSE, algumas variáveis importantes no procedimento de extração como tempo de equilíbrio, velocidade de agitação, pH, polaridade, temperatura e força iônica devem ser otimizadas.

A fase polimérica de PDMS é caracterizada por possuir propriedades apolares e interagir de forma hidrofóbica com os analitos, principalmente por interações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Atualmente várias fases sorventes estão sendo desenvolvidas de forma individual ou combinadas a outros materiais com características mais polares, propiciando um menor tempo de extração e com uma capacidade maior de extração, além de um baixo custo, e uma boa seletividade para diferentes classes de compostos como, por exemplo, os pesticidas.

Os pesticidas são substâncias químicas largamente utilizadas na agricultura, cujos resíduos possuem propriedades indesejáveis no meio ambiente e podem

ocasionar intoxicações na população, principalmente em decorrência do consumo de alimentos contaminados. Existe uma grande variedade de diferentes pesticidas com uma ampla diversidade de grupos químicos e modos de ação. Classes como herbicidas, inseticidas, fungicidas e acaricidas estão entre as mais largamente empregadas atualmente, sendo que mais de quinhentos agrotóxicos, entre as diferentes classes químicas, estão autorizados para comercialização pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Apesar dos benefícios trazidos pelos pesticidas como o aumento na produtividade e qualidade das colheitas, geralmente são apontados como causadores de muitos danos à saúde humana, à flora e a fauna. O potencial poluente dessa classe de compostos torna a quantificação bastante complexa, não apenas em função das matrizes envolvidas, mas também por apresentar baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}) proporcionando incompatibilidade entre a concentração das espécies e os limites de quantificação das técnicas analíticas disponíveis.

Em decorrência da problemática de contaminação de águas, é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos analíticos visando a determinação de resíduos de pesticidas, principalmente fazendo uso de técnicas que propiciem baixo consumo de reagentes, solventes e amostras, baixo custo, facilidade de implementação e parâmetros de mérito que possibilitem atender as necessidades existentes. Nesse sentido, a estratégia de extração utilizando SBSE aliada à etapa de quantificação por técnicas apropriadas, constitui uma ferramenta de grande importância visando determinar resíduos de pesticidas em amostras aquosas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TÉCNICAS DE PREPARO DE AMOSTRAS

Técnicas analíticas de separação como a cromatografia a líquido (LC – *Liquid Chromatography*) e a cromatografia a gás (GC – *Gas Chromatography*) figuram entre as mais empregadas atualmente, aplicadas à um grande número de diferentes poluentes (BARLETTA *et al.*, 2011; CALDAS *et al.*, 2011; DJOZAN *et al.*, 2012; SINHA *et al.*, 2012; KERMANI e PAWLISZYN, 2012; DE REZENDE *et al.*, 2013; AMADORI *et al.*, 2013; ROLDÁN-PIJUÁN *et al.*, 2015; GHANI *et al.*, 2016). Apesar da GC e LC serem técnicas muito bem estabelecidas para a quantificação dos mais diversos analitos, usualmente se faz necessária uma etapa prévia voltada para a extração e concentração das espécies de interesse, considerando a complexidade, baixa concentração dos analitos e a presença de interferentes incompatíveis com as colunas cromatográficas (QUEIROZ *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2008).

O preparo de amostras complexas é o processo que consome mais tempo e envolve várias etapas como, extração, *clean-up* e ajuste de concentração. Também é considerada a etapa com maior probabilidade de erros analíticos, revelando ser uma etapa decisiva para a exatidão e precisão do método. A determinação de poluentes em água geralmente necessita de um pré-tratamento da amostra, para diminuir os interferentes que poderão influenciar na identificação e quantificação desses compostos (CALDAS *et al.*, 2011, PAN *et al.*, 2014).

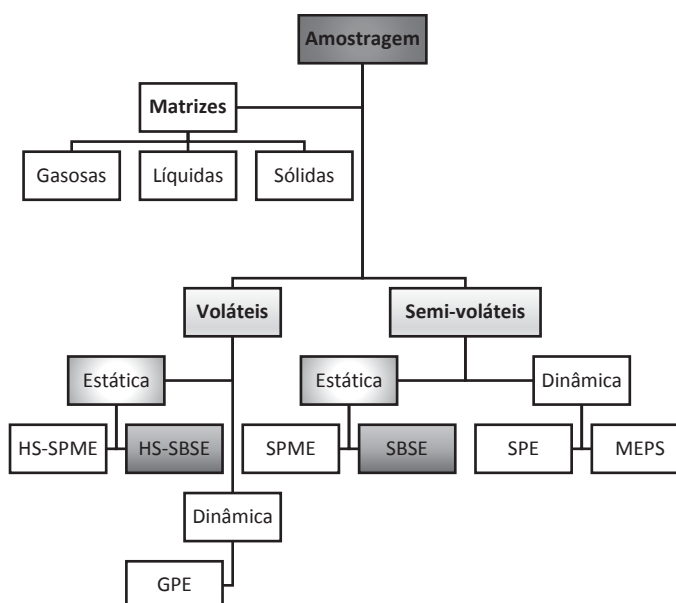
Nas diversas técnicas de preparo de amostras, o princípio utilizado nos processos de extração é a partição dos analitos entre a amostra e a fase extratora. Devem apresentar facilidade de implementação, rapidez, baixo custo, compatibilidade com o instrumento de análise, boa eficiência, seletividade e determinações simultâneas. Além disso, o procedimento deve permitir a mínima manipulação da amostra, evitando erros experimentais e diminuindo o tempo total de extração (ZHANG e PAWLISZYN, 1993; KATAOKA, 2003).

Tendências atuais apresentam a miniaturização e na medida do possível a automatização dessas etapas, a fim de reduzir desperdícios e diminuir a quantidade de reagentes tóxicos. Especial atenção tem sido dada à microextração em fase líquida (LPME - *Liquid Phase Microextraction*) ou microextração por solvente (SME – *Solvent Microextraction*), que possuem como intuito contornar as limitações apresentadas pela

técnica de extração convencional - extração Líquido-Líquido (LLE – *Liquid-Liquid Extraction*). Algumas das abordagens baseadas em LPME são a microextração em gota única (SDME – *Single-drop microextraction*) e a microextração em fase líquida com fibra oca (HF-LPME – *Hollow-fiber liquid-phase microextraction*) (DIONÍSIO *et al.*, 2010; CALDAS *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2012). Tais técnicas possuem um grande número de diferentes formas de utilização, e de modo geral, todos têm como principais vantagens o emprego de volumes da ordem de microlitros de solvente, simplicidade, baixo custo, e facilidade de automação em quase todas as etapas, além da sensibilidade em menor ou maior grau (NERÍN *et al.*, 2009; CALDAS *et al.*, 2011; JAIN e VERMA, 2011; RAMOS, 2012; CAMINO-SÁNCHEZ, *et al.*, 2014; GHANI *et al.*, 2016).

Além das abordagens baseadas na microextração de analitos em matrizes líquidas, usando uma fase extratora líquida, outros métodos e materiais sólidos vêm sendo desenvolvidos para a extração dos mais diversos poluentes em amostras ambientais. A Figura 1 resume alguns dos principais métodos baseados na sorção, sendo de fundamental importância a escolha da fase sorvente mais apropriada.

FIGURA 1 – DIAGRAMA RESUMIDO DE ALGUMAS TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO MINIATURIZADAS BASEADAS EM SORÇÃO USUALMENTE EMPREGADAS PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS EM DIVERSOS TIPOS DE MATRIZES.



FONTE: NOGUEIRA (2012).

LEGENDA: GPE: Extração em fase gel; MEPS: Microextração em sorvente empacotado; HS-SBSE: Extração sortiva em barra de agitação por *headspace*; HS-SPME: Microextração em fase sólida por *headspace*; SBSE: Extração sortiva em barra de agitação; SPE: Extração em fase sólida; SPME: Microextração em fase sólida.

Essas técnicas são baseadas em processos de sorção do analito em uma fase sólida, e posterior dessorção utilizando um pequeno volume de um solvente apropriado, o que permite conferir fatores de concentração ou de enriquecimento dos analitos.

2.1.1 Fases sorventes e extração em fase sólida

Os sorventes são materiais sólidos que possuem uma grande área superficial, porosos na maioria das vezes e que possuem a capacidade de absorver ou adsorver os analitos, sendo que quanto mais seletivo for a fase sorvente, melhor será a extração (HUCK e BONN, 2000). O mecanismo de extração dos analitos de uma amostra pode ocorrer pelos processos de adsorção e absorção, dependendo da fase sorvente a ser utilizada. O processo de adsorção baseia-se na retenção dos analitos na superfície do sorvente e a absorção ocorre quando os analitos atravessam a superfície do sorvente, migrando para o interior das partículas do mesmo (HUANG e LEE, 2012; SAMANIDOU e KARAGEORGOU, 2012).

O processo de adsorção consiste na adesão superficial de substâncias em um material sólido, podendo ser classificada como adsorção física ou química, dependendo da natureza das forças superficiais envolvidas e da sua intensidade. Esse processo depende de vários fatores como natureza do adsorvente, área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Já a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, solubilidade e da acidez ou basicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção química ou quimissorção ocorre com efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e a molécula adsorvida, sendo altamente específica, fazendo com que o adsorvato se ligue mais fortemente ao sorvente, por meio de ligações iônicas ou covalentes polares. Já a adsorção física, também conhecida como fisissorção é inespecífica, ocorrendo em toda a superfície adsorvente por interações baseadas em forças de van der Waals e/ou interações eletrostáticas (do tipo dipolo-dipolo e dipolo induzido), sem acontecer uma reação química, possuindo caráter reversível (DOTTO *et al.*, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Entretanto, a diferença entre as duas formas não é considerada simples, sendo que em alguns casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já a absorção diferencia-se da adsorção por ser um processo de retenção de uma dada espécie no interior da fase sorvente. Esse processo refere-se também à partição, relacionado ao equilíbrio entre dois líquidos imiscíveis e não estando limitado a uma quantidade de sítios ativos. Apresenta também forças de interação mais pronunciadas do que na adsorção, apesar de demandar de um tempo maior de extração até estabelecer o processo de equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De modo geral, uma grande variedade de fases sorventes tem sido proposta para atuar por procedimentos de extração em fase sólida (SPE - *Solid Phase Extraction*) empregando cartuchos ou discos de extração (ANDRADE-EIROA *et al.*, 2016 *a,b*), e de microextração em fase sólida (SPME - *Solid Phase Microextraction*), fazendo uso de diferentes abordagens (KHEZELI e DANESHFAR, 2017).

A maior parte das fases sorventes disponíveis comercialmente baseia-se em grupos orgânicos, como dissilano (C2), octilsilano (C8), octadecilssilano (C18), cicloexil, fenil, cianopropil, aminopropil (NH₂), ligados quimicamente à sílica (JARDIM, 2010). Entre os sorventes usualmente utilizados no preparo de amostras estão o C8 e C18 devido a sua larga habilidade de extração de diversos analitos podendo ser polares e também apolares, com características de compostos ácidos, básicos e neutros, com uma ampla faixa de pH (2 a 9) em diferentes tipos de amostras (HENNION, 1999; JARDIM, 2010). Além disso, a fase extratora C18, possui como principal mecanismo de separação dos analitos a partição, que interage por meio de interações apolares do tipo van der Waals. Em análises ambientais essa fase sorvente tem sido uma das mais empregadas (CALDAS *et al.*, 2011).

Também são empregadas outras fases sorventes tais como: sílica (fase normal), trocador de cátions forte (SCX), trocador de ânions forte (SAX), fase mista M1 (C8 + SCX) (QUEIROZ, 2009) e um sorvente constituído pela mistura de um copolímero macroporoso com equilíbrio hidrofílico composto por n-vinilpirrolidona e lipofílico composto por divinilbenzeno, denominado por HLB (ANDRADE-EIROA *et al.*, 2016 *a,b*).

As fases sorventes compostas por HLB estão entre os materiais sorventes mais estáveis em uma larga faixa de pH, com capacidade de reter analitos ácidos, básicos e neutros (DIMPE e NOMNGONGO, 2016), além de estar entre os materiais mais utilizados para extrair simultaneamente resíduos polares e apolares de matrizes aquosas, já que se trata de um adsorvente de balanço hidrofílico e lipofílico permitindo

assim o desenvolvimento de métodos multirresíduos em condições de pH neutro (DIMPE e NOMNGONGO, 2016; ANDRADE-EIROA *et al.*, 2016 a,b).

Atualmente, um grande número de nanomateriais comerciais ou sintéticos tem sido aplicado nas extrações em fase sólida, com maior ênfase em nanocompósitos magnéticos como sorventes, incluindo sílica funcionalizada, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, grafeno e óxido de grafeno (KHEZELI e DANESHFAR, 2017). Os polímeros impressos por íons (IIPs) combinados a outros materiais poliméricos adaptados como os materiais híbridos e nanomateriais também têm sido empregados como fase sorvente em extrações em fase sólida (SHAKERIAN *et al.*, 2016).

Como já mencionado, existem diferentes fases sorventes disponíveis comercialmente, porém nem todos são eficazes para extração da imensa variedade de analitos. Além disso, algumas dessas fases são comercializadas com preços relativamente elevados, como por exemplo 100 g da fase C18 imobilizado em suporte de sílica (50 μm e 65 Å) custa em média US\$ 634,00, já a fase HLB é vendida por preços ainda mais elevados, sendo que 100 g e US\$ 1.445,00, sendo esses dados obtidos em maio de 2017.

Nesse sentido, ao longo dos últimos anos o interesse no desenvolvimento de novas fases para SPE tem aumentado significativamente, tendo como intuito a incorporação de materiais com características mais polares, propiciar uma boa seletividade (HUANG e LEE, 2012; SAMANIDOU e KARAGEORGOU, 2012), menor tempo de extração e com uma capacidade maior de extração, além de um baixo custo.

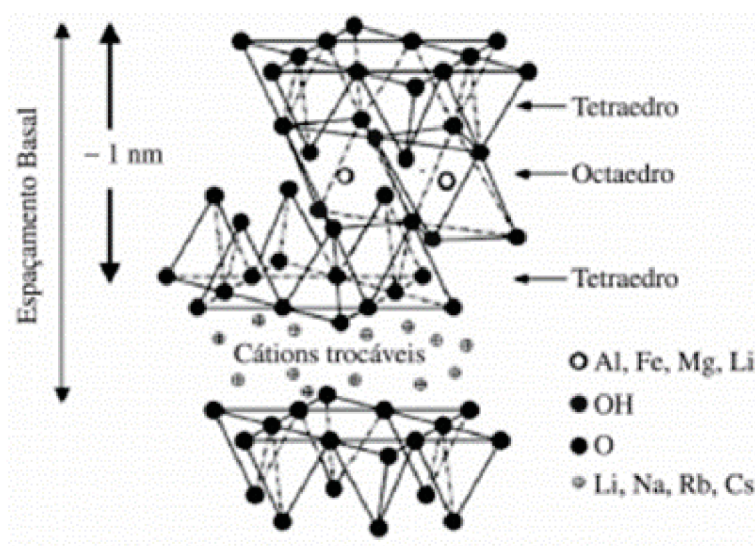
Uma classe de sorventes naturais que tem sido empregada em aplicações ambientais são os argilominerais, em especial a montmorilonita, que apresenta atrativas características conforme descrito a seguir.

2.1.1.1 Montmorilonita

A montmorilonita (MT) é um argilomineral disponível principalmente na forma sódica, sendo encontrado em vários lugares do mundo, inclusive no Brasil nos estados da Paraíba, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. Entre as suas principais aplicações, pode-se citar a utilização como aglomerantes em areias de fundição, pelotização de minérios de ferro, perfuração de poços de petróleo e captação de água, indústria química e farmacêutica e clarificantes (PAIVA *et al.*, 2008; SILVA, *et al.*, 2008).

A MT é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, possui fórmula geral $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, com notável capacidade de expansão entre as lamelas. As lamelas (2:1) são ligadas umas às outras por forças fracas (com planos de átomos de oxigênio observados nos dois lados da lamela) e são separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de van der Waals, formando uma folha octaédrica de alumina intercalada no meio de duas folhas tetraédricas de sílica formando uma lamela que são unidas por átomos de oxigênio comuns em ambas as folhas. A Figura 2 apresenta a estrutura genérica de uma MT.

FIGURA 2 – ESTRUTURA GENÉRICA DA MONTMORILONITA



FONTE: Adaptado de KOMATSU, OTAGURO e RUVOLO FILHO, 2014.

Além das forças fracas entre as lamelas, as interações com cátions interlamelares e camadas de solvatação são um fator importante para a estabilização desses sistemas (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2005). As cargas superficiais das esmectitas procedem da substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{2+} ou Mg^{2+} na folha octaédrica, na montmorilonita. O balanço de cargas negativas é obtido por cátions como H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{3+} (DANA, 1970; MC BRIDE, 1994).

Devido às características da MT e de outros argilominerais como elevada área superficial, variando de 220 até 270 $m^2 g^{-1}$ (PINTO *et al.*, 2008), e capacidade de troca catiônica, diversos estudos têm sido direcionados para o emprego da MT como sorventes para aplicações analíticas e ambientais, visando avaliar a remoção e especiação de íons metálicos (FROIS *et al.*, 2011; DOS ANJOS *et al.*, 2014), a remoção de compostos orgânicos de meio aquoso (THIEBAULT *et al.*, 2015;

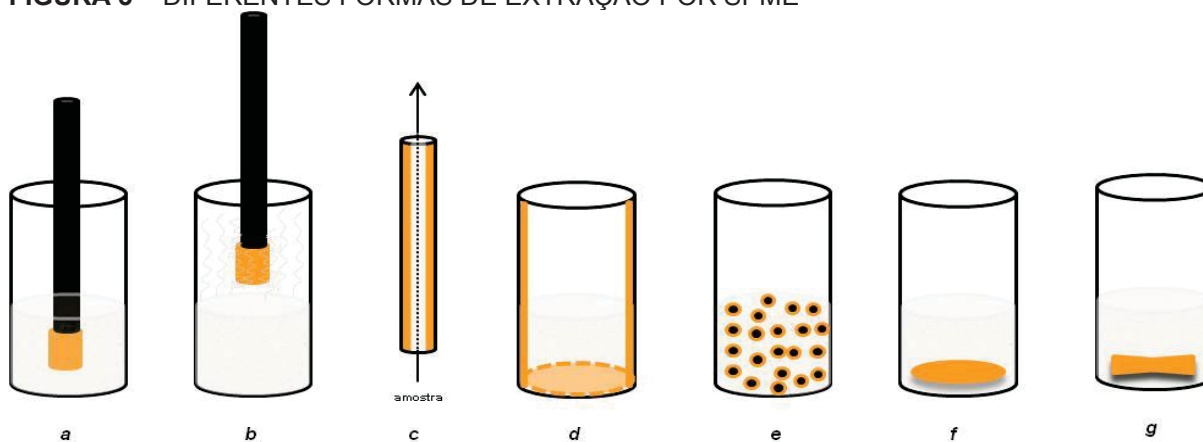
SHATTAR *et al.*, 2017) e a determinação de herbicidas da classe das triazinas (ZARPON *et al.*, 2006; DE REZENDE *et al.*, 2013), o que sugere a possibilidade de aplicação analítica dessa fase sorvente, como agente de extração em fase sólida para diferentes espécies por técnicas miniaturizadas.

Segundo De Rezende *et al.*, (2011), além da AT, a propazina e os produtos de degradação da AT, DIA e DEA, podem ser removidos satisfatoriamente pela montmorilonita K-10 (MTK10), com ótimos percentuais de remoção (90 %). Esse aspecto provavelmente está relacionado ao fato de que as bases fracas como as triazinas, podem apresentar grupos NH protonados, podendo ser sorvidos, em decorrência da distribuição de cargas negativas desse argilomineral (DE REZENDE *et al.*, 2011).

2.1.2 Formas miniaturizadas de extração e extração sortiva em barra de agitação

Muitos métodos desenvolvidos usualmente e bem consolidados fazem uso dos princípios das técnicas de SPE e da SPME empregando diferentes fases sorventes, como mencionado anteriormente. A técnica de SPME pode ser considerada uma forma de extração em fase sólida, sendo que diferentes estratégias miniaturizadas de SPE e SPME têm sido relatadas em trabalhos recentes de revisão da literatura (ANDRADE-EIROA *et al.*, 2016 *a,b*; SHAKERIAN *et al.*, 2016; KHEZELI e DANESHFAR, 2017). Na Figura 3 são apresentadas algumas dessas possibilidades.

FIGURA 3 – DIFERENTES FORMAS DE EXTRAÇÃO POR SPME



FONTE: Adaptado de MITRA (2003).

LEGENDA: a) Imersão direta da fibra em solução aquosa; b) extração por *headspace*; c) tubo capilar ou uma agulha que contém a fase sorvente na superfície interna; d) frasco recoberto com uma fase sorvente; e) partículas sólidas recobertas com uma fase sorvente; f) disco ou membrana de extração; g) barra de agitação. A cor laranja representa a fase sorvente.

Em muitas situações o procedimento pode não ser concordante com o termo SPME, visto que a fase sorvente (em cor laranja) pode constituir uma fina fase líquida adequadamente suportada, e não uma fase sólida. Apesar disso, esse termo tem sido usualmente empregado (MITRA, 2003). O dispositivo SPME consiste de um amostrador (uma espécie de seringa) com uma fibra retrátil de sílica fundida revestida com um fino filme de um polímero ou de um sólido adsorvente (fase extratora). Essa fibra é exposta e colocada em contato com a matriz líquida contendo os analitos, em condições previamente estabelecidas, de forma direta (Figura 3a), ou extração por *headspace* em contato com o vapor dos analitos (Figura 3b). Em seguida a fibra é recolhida e efetuada a injeção no cromatógrafo a gás, e a dessorção feita termicamente, sendo essa, provavelmente, a forma mais convencional de extração por SPME (NERÍN *et al.*, 2009; CALDAS *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2012). Já os analitos menos voláteis ou termicamente instáveis têm sido determinados após processos de derivatização/SPME-GC ou empregando a técnica SPME-LC, através de uma interface apropriada ou por meio de dessorção *off line*, com a exposição da fibra em alguns microlitros de solvente orgânico ou fase móvel. A Figura 3c, mostra um tubo capilar ou uma agulha que contém a fase sorvente na superfície interna, possibilitando o processo de sorção dos analitos na fase, e posterior dessorção utilizando um pequeno volume de um solvente apropriado. Essa abordagem possui diferentes variações de uso, conforme artigos de revisão apresentados na literatura (NERÍN *et al.*, 2009; DUAN *et al.*, 2011). Outras estratégias bastante simples como o próprio frasco ser recoberto com uma fase sorvente (Figura 3d), partículas sólidas ou partículas sólidas recobertas com uma fase sorvente (Figura 3e) também são viáveis para SPME (ZARPON *et al.*, 2006; DE REZENDE *et al.*, 2013). Outra forma também citada por Mitra (2003) é o uso de disco ou membrana de extração (Figura 3f), com uma pequena membrana de material inerte, contendo a fase sorvente aderida.

Especial destaque pode ser dado para a extração sortiva em barra de agitação (SBSE – *Stir-Bar Sorptive Extraction*), proposta por Baltussen *et al.* (1999), mostrada na Figura 3g. Essa técnica é comercialmente registrada com a marca Twister®, e possui características semelhantes à modalidade de SPME, porém no lugar de fibras revestidas, utiliza-se uma barra de agitação magnética com um magneto incorporado dentro de um tubo de vidro selado e posteriormente recoberto com uma fase extratora de PDMS (QUEIROZ, 2009; FRANC *et al.*, 2009; NOGUEIRA, 2012; HU *et al.*, 2013;

CAMINO-SANCHEZ *et al.*, 2014; NOGUEIRA, 2015; VRANA *et al.*, 2016). A Figura 4 apresenta um modelo de barra de agitação.

FIGURA 4 – BARRA DE AGITAÇÃO PARA SBSE



FONTE: do autor (2017).

Atualmente a técnica de SBSE está entre as mais populares propostas nos últimos 10 anos como forma de extração e de concentração e tendo sido aplicada a uma ampla lista de diferentes compostos (NOGUEIRA, 2012; CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2014; ROLDÁN-PIJUÁN *et al.*, 2015). A SBSE tem merecido destaque em função da capacidade de extração de compostos orgânicos em nível de traços (NOGUEIRA, 2012; GILART *et al.*, 2014; NOGUEIRA, 2015).

A fase polimérica de PDMS é a mais utilizada em técnicas de extração por SBSE, caracterizando-se por apresentar propriedades como estabilidade térmica (-100 °C até 350 °C), alta resistência mecânica e ser inerte. Apresenta também propriedades apolares que promovem interações hidrofóbicas com os analitos, nas quais o mecanismo de retenção ocorre principalmente por atrações de van der Waals e ligações de hidrogênio (FRANC *et al.*, 2009; NOGUEIRA, 2012; NOGUEIRA, 2013; NOGUEIRA, 2015; VRANA *et al.*, 2016).

De acordo com Baltussen *et al.* (1999) a SBSE é uma técnica de equilíbrio não exaustiva, com controle da extração dos analitos da amostra a partir do coeficiente de partição dos analitos entre o PDMS e a fase aquosa, com teoria bastante semelhante a SPME. É possível relacionar o coeficiente de partição octanol/água (K_{OW}) com o fenômeno de partição do analito na fase extratora da barra de SBSE; dessa forma, com o aumento da polaridade, a eficiência de extração com PDMS também diminui ($K_{PDMS/W} \approx K_{OW}$). O equilíbrio de sorção é diretamente proporcional a quantidade de PDMS na fase extratora conforme pode ser observado na equação 1 (BALTUSSEN *et al.*, 1999).

$$K_{OW} \approx \frac{K_{PDMS}}{W} = \frac{C_{SBSE}}{C_W} = \frac{m_{SBSE}}{m_W} \times \frac{V_W}{V_{SBSE}} \quad (\text{Eq. 1})$$

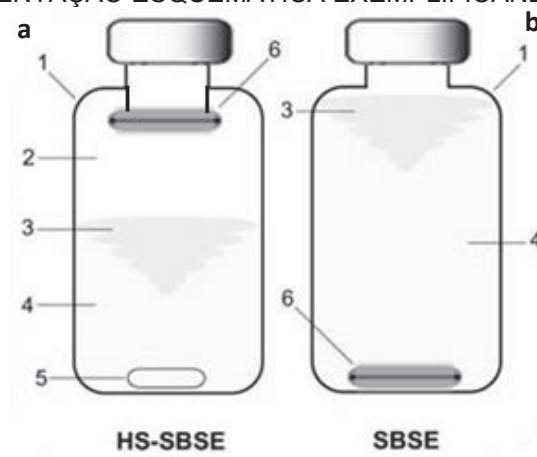
Onde C_{SBSE} é a concentração do analito na barra de SBSE e C_W é a concentração do analito na fase aquosa no equilíbrio, m_{SBSE} é a massa do analito na fase sorvente e m_W é a massa do analito na fase aquosa, V_W é o volume da amostra e V_{SBSE} é o volume da fase extratora.

O K_{OW} e a razão de fase β (onde $\beta = V_W / V_{PDMS}$, sendo V_W o volume da amostra de água e V_{PDMS} o volume de PDMS), podem indicar a eficiência de recuperação a partir da expressão: recuperação % = $(K_{OW} / \beta) / (1 + K_{OW} / \beta) \times 100\%$ (BARLETTA *et al.*, 2011; NOGUEIRA, 2012).

2.1.2.1 Formas de utilização e aplicações da SBSE

Durante o processo de extração, as barras de agitação podem ser colocadas em contato com os analitos por dois modos: imersão (modo direto) e por *headspace*, sendo o último mais indicado para a determinação de compostos voláteis. No modo *headspace*, a barra de agitação é suspensa no topo do frasco, ficando a fase extratora em contato estático com a fase vapor proveniente da matriz líquida ou sólida. Já por imersão, é realizado em um frasco de vidro ou tubo de extração, contendo uma quantidade suficiente de amostra em solução. Na Figura 5 são mostrados os modos de imersão e *headspace* em uma extração por SBSE. A barra de agitação é adicionada a amostra e agitada por um período de tempo que pode ser selecionado a partir do volume de amostra, velocidade de agitação, dimensões da barra de agitação (comprimento da barra) e espécie de interesse. A otimização do processo de extração é realizada avaliando a recuperação do analito em função do tempo de extração. Após atingir o equilíbrio de partição dos analitos entre a fase extratora e a amostra, a barra é retirada do frasco, com o auxílio de uma pinça ou haste metálica, enxaguada levemente com água ultrapura e cuidadosamente seca com papel absorvente macio, a fim de retirar o excesso de água ou outras moléculas fracamente sorvidas (QUEIROZ, 2009; BARLETTA *et al.*, 2011; NOGUEIRA, 2012).

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA EXEMPLIFICANDO OS MODOS DE SBSE



FONTE: Adaptado de NOGUEIRA (2015).

LEGENDA: 1 - Frasco de amostragem; 2 - *headspace*; 3 - *Vortex*; 4 – Amostra em a) gasosa e b) líquida; 5 - Barra de agitação magnética em Teflon®; 6 – Suporte para a Barra e Barra de agitação de SBSE.

Na Figura 6 são apresentados alguns modos gerais de operação adotados para SBSE, como o estado físico da amostra, os modos de amostragem dinâmico e estático, podendo esse último, ser por imersão ou *headspace*.

FIGURA 6 – MODOS GERAIS DE OPERAÇÃO DE SBSE.



FONTE: Adaptado de NOGUEIRA (2015).

LEGENDA: EC: eletroforese capilar; GC: cromatografia a gás; LC: cromatografia a líquido; LD: dessorção líquida; TD: dessorção térmica.

Em média, a utilização das barras comerciais de SBSE confeccionadas com PDMS apresentam grande capacidade de reutilização, sendo reutilizadas de 20 a 100 vezes dependendo da complexidade da amostra e dos cuidados dos analistas.

Diversas aplicações utilizando barras sortivas têm sido relatadas na literatura, entre elas amostras ambientais, biológicas, farmacêuticas, alimentícias e fármacos (CHAVES e QUEIROZ, 2008; MELO *et al.*, 2009). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de aplicações da SBSE.

TABELA 1 – EXEMPLOS DE APLICAÇÕES DA SBSE.

Analitos	Matriz	Tempo de extração	Técnica analítica	LOD (ng L⁻¹)	Referência
PAHs	Solo	4 h	GC-MS	—	TORRE-ROCHE <i>et al.</i> , 2009
OCPs	Água do mar	20 min	LC-DAD	110 – 260	PRIETO <i>et al.</i> , 2010
Estrogênio	Água	5 h	GC-MS	0,2–1,0	PRIETO <i>et al.</i> , 2010
Pesticidas	Água de torneira	2 h	LC-MS	0,01 – 2,00	ASSOUMANI <i>et al.</i> , 2014
PCBs	Peixes	1 h	GC-MS	3,0 – 4,0	LIN <i>et al.</i> , 2016
Fenóis	Água	50 min	LC-UV	80 – 300	ZHONG <i>et al.</i> , 2016
Poluentes ambientais	Água	24 h	LC-MS/MS	35 - 2326	APARICIO <i>et al.</i> , 2017
41 compostos	Suco de fruta	2 h	GC-MS	-----	MARSOL-VALL <i>et al.</i> , 2018

LOD: limite de detecção; GC-MS: Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas; LC-DAD: Cromatografia a líquido acoplada à detector de fotodiodos; LC-MS: Cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas; LC-MS/MS: Cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas seqüencial; LC-UV: Cromatografia a líquido acoplada à detector ultravioleta; OCPs: Pesticidas Organoclorados; PAHs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; PCBs: Bifenilas policlorados.

Os métodos descritos englobam diferentes classes de compostos orgânicos em diferentes matrizes. Cada método desenvolvido deve ser ajustado para utilizar na extração com as espécies de interesse, bem como no procedimento de dessorção.

A dessorção dos analitos da fase extratora pode ser feita por temperatura, que consiste na adição da barra de sorção em um tubo de vidro o qual é inserido na unidade de dessorção térmica e a determinação é feita por cromatografia a gás. Outra forma de dessorção é pelo emprego de um líquido, onde a barra é depositada em um tubo contendo um solvente orgânico em volume na ordem microlitros, com polaridade adequada para a dessorção dos analitos e a quantificação é conduzida por cromatografia a líquido (BARLETTA *et al.*, 2011; NOGUEIRA, 2012).

Apesar da técnica de SBSE apresentar um desempenho muito satisfatório desde o início do seu emprego, a fase de PDMS tem demonstrado ineficácia quando se considera as fracas interações hidrofóbicas estabelecidas entre a fase polimérica e o grande grupo de compostos orgânicos com características mais polares (FRANC

et al., 2009; QUEIROZ, 2009; NOGUEIRA, 2012; NOGUEIRA, 2013; GILART *et al.*, 2014). Atualmente, diversas fases extratoras mais seletivas têm sido desenvolvidas com o intuito de solucionar as limitações apresentadas por SBSE, no sentido de atender à demanda analítica por compostos mais polares e tornar a técnica mais versátil e abrangente. Nesse sentido, recentemente, algumas fases mais polares foram utilizadas para confecção de barras de extração comerciais pela Gerstel®. Entre os materiais estão silicone modificado com polietilenoglicol (PEG) e poliacrilato (PA) combinados a PDMS, etilenoglicol (EG) e poliacrilato (PA) (GILART *et al.*, 2014). Gilart *et al.*, (2013) avaliaram essas novas fases comerciais comparadas a PDMS na extração de um grupo de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais em amostras de águas residuais. Na comparação, o revestimento a base de EG Silicone permitiu uma maior eficiência na extração de alguns dos compostos polares, além disso, foi observada também a sorção dos compostos apolares. A avaliação foi realizada utilizando um LC–MS/MS sendo obtidos baixos limites de quantificação (LOQ) de 20 a 40 ng L⁻¹ e desvio padrão relativo (RSD) inferior a 17 %. Cacho *et al.*, (2013) também realizaram um estudo utilizando a barra com a fase de silicone modificado com PEG na determinação de três compostos de bisfenol, Bisfenol A, Bisfenol F e Bisfenol Z, encontrados em produtos de cuidados pessoais. As extrações foram avaliadas em combinação com cromatografia térmica-espectrometria de massa (TD-GC-MS) fornecendo limites de detecção (LOD) próximos de 8 ng g⁻¹ e valores de RSD inferiores a 11 %.

Apesar do bom desempenho das fases comerciais mencionadas, é de grande interesse o estudo de diferentes abordagens de extração por SBSE, bem como de propor diferentes fases alternativas como formas de extração. Entre essas fases, há novos polímeros mistos com características polares contendo PDMS e outros materiais, entre eles, carvão ativado, β -ciclodextrinas, divinilbenzeno, álcool polivinílico, polietileno glicol, etc. e também fases individuais à base de polipirrol, poliacrilato (NENG, *et al.*, 2007; YU e HU, 2009; NOGUEIRA, 2012, NOGUEIRA, 2013; GILART *et al.*, 2014) e mais recentemente utilizando espumas de poliuretano (PU) e etilenoglicol-silicone (RYKOWSKA *et al.*, 2013; GILART *et al.*, 2014). No entanto, muitos destes materiais apresentam desvantagens como tempo de preparo elevado, preparação complexa e a baixa estabilidade frente aos solventes orgânicos (BICCHI *et al.*, 2005; NOGUEIRA, 2012; GILART *et al.*, 2014). Face à relevância de

diferentes alternativas relatadas, segue um breve descritivo de alguns trabalhos propostos.

Um grande problema existente na técnica de SBSE é o atrito entre o revestimento sorvente da barra e o fundo do frasco utilizado na agitação, o que causa a perda da fase extratora. Esse fato pode ser minimizado ou mesmo evitado com o formato das barras de agitação. Yu e Hu (2007) prepararam barras com os sorventes de PDMS e β -ciclodextrina (β -CD) - PDMS/ β -CD, PDMS e carbowax (PDMS/CW), PDMS combinado a álcool polivinílico (PDMS/PVA) e PDMS revestindo apenas um único lado, evitando assim o atrito com o fundo do recipiente de extração. Os autores empregaram essa estratégia para a determinação de retardantes de chama em amostras ambientais utilizando cromatografia a líquido. A melhor eficiência foi obtida utilizando a barra de PDMS/ β -CD podendo ser utilizada por mais de 100 vezes com coeficiente de determinação obtida de 0,993, repetibilidade inferior a 10,5 %, reprodutibilidade inferior a 16,5 %, apresentando recuperações de 56 a 118 % e valores de LOD de 2,9 a 4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Yu e Hu (2009) propuseram uma barra de agitação em “forma de haltere”, permitindo que apenas as duas extremidades da barra permanecessem em contato com o fundo do recipiente de extração. A fase sorvente de PDMS combinada a álcool polivinílico preparada através de um processo sol-gel e aderidas as barras, foram utilizadas para determinação de cinco pesticidas organofosforados em mel. Valores de RSD de 4,3 a 13,4 % indicaram a reprodutibilidade no preparo das barras com $n=4$. Os valores de LOD para os cinco organofosforados variaram de 0,013 a 0,081 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os valores de RSD de 5,3 a 14,2 %.

Um novo revestimento foi proposto por Zhong *et al.*, (2016) que consistiu na combinação de PDMS com estruturas covalentes de triazinas preparadas pela técnica sol-gel para a extração sortiva de oito fenóis (fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dimetilfenol, p-cloro-m-cresol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol) em amostras de águas naturais. A detecção foi realizada por LC-UV sendo obtidos valores de LOD no intervalo de 0,08-0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a faixa linear de 0,25-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 2-nitrofenol, 0,5-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para fenol, 2-clorofenol, 4-nitrofenol, bem como 2,4-dimetilfenol e 1-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ para p-cloro-m-cresol, 2,4- diclorofenol, bem como 2,4,6-triclorofenol. Os RSDs para amostras intra dia estavam na faixa de 4,3 a 9,4 % ($n=7$) com boas recuperações de 81,2 a 117 % e 78,6 a 121 % para amostras de água do lago e de rio.

Um método analítico baseado em SBSE acoplado a espectrometria de mobilidade de íons (PGD-IMS) foi desenvolvido para quantificação de resíduos de pesticidas triazínicos AT, SIM e AM em amostras de água e solo. As fases sorventes utilizadas na confecção das barras foram obtidas pela mistura de compósitos a base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas carboxiladas (MWCNT-COOH) e PDMS e se mostraram eficazes para utilização com triazinas na faixa linear de 0,05 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ onde os valores de LOD e LOQ variaram de 0,006 – 0,015 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 0,02 – 0,05 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, coeficientes de determinação de 0,9987, 0,9993 e 0,9990 e com desvio padrão relativo de 6,3 a 7,8 % (intra-ensaios) e de 7,4 a 8,9 % para amostras de diferentes lotes (ZOU *et al.*, 2016).

Ghani *et al.*, (2016) desenvolveram barras de SBSE combinando montmorilonita e uma resina epóxi denominada comercialmente de Araldite®. Essa barra de agitação composta foi implementada em um novo sistema automatizado de SBSE utilizando múltiplas seringas (MS-SBSE) e aplicada a extração de quatro clorofenóis (4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol e pentaclorofenol). As extrações foram avaliadas por LC-DAD e as melhores condições indicaram LOD variando entre 0,02 e 0,34 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os valores de RSD do método para os analitos com nível de concentração de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ variaram de 3,5 a 4,1 % realizados no mesmo dia e de 3,9 a 4,3 % realizados em dias diferentes na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ com recuperações que variaram de 88,5 a 98,5 %. Para investigar a capacidade da técnica desenvolvida foram analisadas amostras de água de poço, águas residuais e lixiviados de uma estação de tratamento de resíduos sólidos.

Stoski *et al.*, (2017) desenvolveram barras de SBSE baseadas em uma resina epóxi denominada comercialmente de Durepóxi®, sendo que a barra foi utilizada sem a necessidade de uma fase sorvente adicional. As barras foram utilizadas na extração de triclosan e metil-triclosan em amostras de águas, utilizando a técnica de cromatografia a líquido com detector DAD, sendo obtidos valores de LOD de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para triclosan e de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o metil-triclosan para a faixa linear de 2,5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. As recuperações variaram de 100,4 e 121,6 % para amostras de água ultrapura e entre 50,3 e 93,8 % para amostras de águas residuais. De acordo com os autores, a barra proposta apresentou desempenho satisfatório, sendo utilizada por aproximadamente 40 vezes sem apresentar efeito de memória.

Além dessas possibilidades, algumas outras técnicas mais inovadoras têm sido desenvolvidas como a proposta por Chisvert *et al.*, (2017) que associa as

vantagens da extração por SBSE com a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), sendo denominada de microextração líquido dispersiva por barra de agitação (SBDLME) e consiste na adição de uma barra de agitação magnética em um líquido iônico magnético. Essa técnica foi utilizada para extração dos analitos salicilato de 2-etilhexilo, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-etilhexil 4-dimetilamino benzoato, salicilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, isoamilo 4-metoxicinamato, 3-4-metilbenzilideno e 2-2-ciano-3,3-difenilacrilato de etil-hexilo. As faixas de trabalho foram ajustadas de 50 à 250 ng L⁻¹ e para os analitos menos voláteis e de 100 à 500 ng L⁻¹ com coeficiente de determinação de 0,996. Os valores de LOD e LOQ obtidos foram na faixa de 9,9 e 26,7 ng L⁻¹ e de 32,5 para 88,2 ng L⁻¹, respectivamente e RSD menores que 15 %. Os valores de recuperações obtidos para as amostras de água de rio, mar e piscina foram de 87 e 113 %, 91 e 117 % e de 89 e 115 % respectivamente.

De acordo com o que foi exposto, embora a técnica de SBSE venha sendo largamente utilizada, é importante o desenvolvimento de diferentes fases sorventes, para a aplicação com uma grande variedade de analitos. Um grupo de poluentes ambientais que tem recebido grande atenção é o dos pesticidas, sendo que os herbicidas constituem a classe de pesticidas mais largamente empregados na agricultura, com destaque para os herbicidas do grupo das triazinas.

2.1.2.2 Determinação de herbicidas da classe das triazinas e aplicações por SBSE

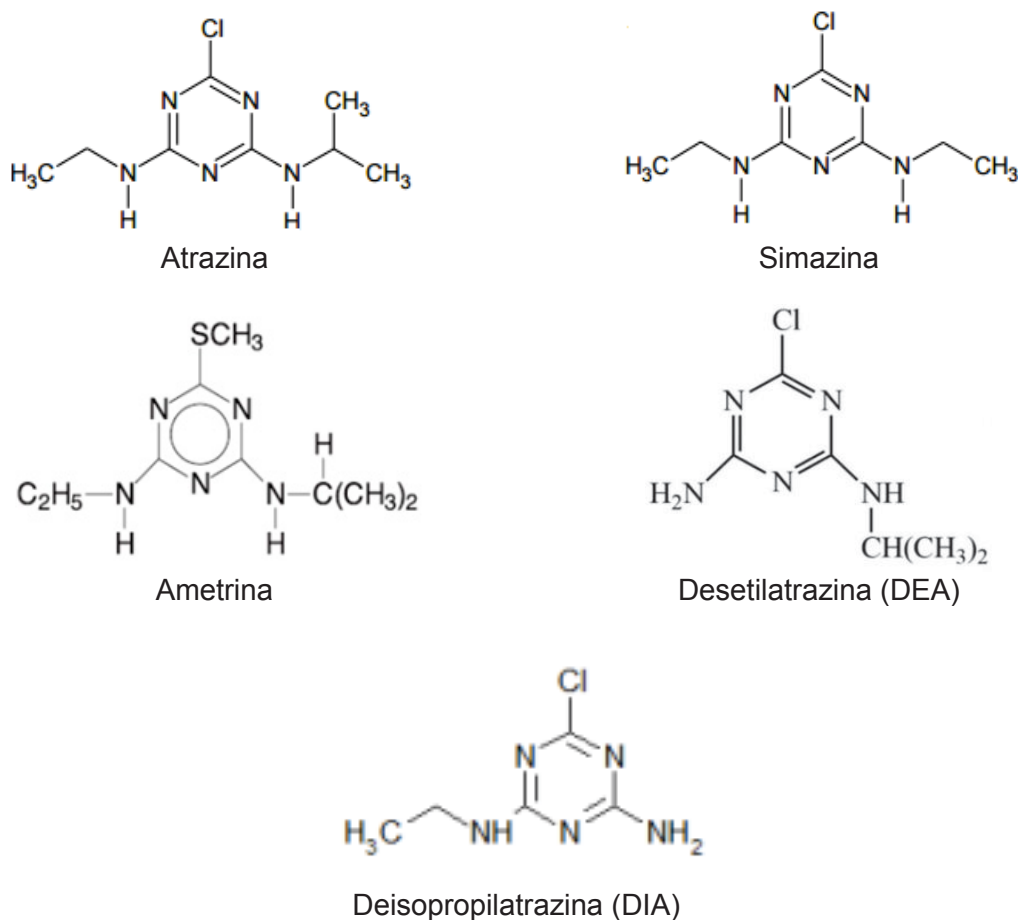
Devido à grande utilização de herbicidas triazínicos, bem como às características físico-químicas como elevada polaridade e alta solubilidade em meio aquoso, coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) relativamente baixo e tempo de meia vida relativamente elevado, esses herbicidas são frequentemente detectados em águas superficiais e subterrâneas (VONBERG *et al.*, 2014; CCANCCAPA *et al.*, 2016). Na Tabela 2 são apresentadas as principais características físico-químicas de alguns dos herbicidas triazínicos empregados na agricultura.

TABELA 2 – PROPRIEDADES DOS HERBICIDAS DA CLASSE DAS TRIAZINAS.

Triazinas	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade (mg L ⁻¹)	pK _a	log K _{ow}	Constante de Henry (Pa x m ³ /mol)	Tempo de ½ vida em solo (dias)
ATRAZINA	215,68	33	1,71	2,20	1,51 X 10 ⁻⁴	60
SIMAZINA	201,50	5,0	1,70	2,10	5,6 X 10 ⁻⁵	90
AMETRINA	227,33	200	4,10	2,63	4,10 X 10 ⁻⁴	53,2
DESIISOPROPIL-ATRAZINA	173,50	670	1,58	1,15	1,16 X 10 ⁻⁹	----
DESETIL-ATRAZINA	187,50	3200	1,65	1,51	1,53 X 10 ⁻⁹	----

FONTE: VIDAL e MEROTTO JR. (2001); RODRIGUES e ALMEIDA (2005); SILVA *et al.*, (2014).

A atrazina (AT) (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é o herbicida de maior utilização, tendo como principais produtos de degradação a desetil-atrazina (DEA) e desisopropil-atrazina (DIA). Além da AT, outros relevantes herbicidas dessa classe são a ametrina (AM) [(2-etilamino-4-isopropilamino)-6-(metiltio)-s-triazina], e a simazina (SIM) (2-cloro-4-6-bis-s-etilamino-triazina). Na Figura 7, são mostradas as estruturas moleculares dos compostos, caracterizadas pela presença do anel triazínico.

FIGURA 7 – ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS COMPOSTOS TRIAZÍNICOS

FONTE: Adaptado de: ZUIN *et al.*, (2006); CARMO *et al.*, (2013); SOUZA *et al.*, (2016).

Em decorrência das características físico-químicas dos compostos triazínicos e a consequente possibilidade de contaminação de águas por processos de lixiviação e escoamento superficial, é de grande importância a condução de estudos de extração e concentração desses compostos em amostras de água, bem como a posterior determinação pela técnica analítica mais conveniente. Isso também é importante, para atendimento da legislação vigente, especialmente em regiões altamente produtivas sob o ponto de vista agrícola. Na Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde é estabelecido $2 \mu\text{g L}^{-1}$ como valor máximo permitido para a AT e SIM em água para consumo humano, não fazendo referência aos metabólitos (BRASIL, 2011). A Organização Mundial de Saúde (OMS) elaborou um estudo com a intenção de incluir os produtos de degradação da AT, DEA, DIA, diamino-clorotriazina e desetil-hidroxiatrizona em seu padrão de potabilidade baseado em evidência da presença deles em mananciais (WHO, 2010). Dessa forma, há a necessidade de técnicas

analíticas fazendo uso de protocolos de extração e de concentração dos analitos, devidamente validados.

As técnicas analíticas mais convencionais para quantificação de triazinas são a GC e LC. Embora a técnica de GC propicie menores limites de quantificação, grande poder de resolução e boa seletividade, de acordo com o sistema de detecção empregado (ANDREU e PICÓ, 2004), necessita que o composto seja termicamente estável e de apreciável volatilidade e não apresente polaridade muito elevada. Como a maioria das triazinas e de outros herbicidas geralmente não atendem a tais requisitos, esses compostos são usualmente determinados por LC (SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2008). Além de GC e LC, algumas triazinas também podem ser quantificadas por espectrofotometria na região do visível. Alguns autores utilizaram essa técnica para a determinação de diferentes triazinas (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH, JAN e ARA *et al.*, 2008; SHAH *et al.*, 2009; TAMRAKAR *et al.*, 2009; ZHANG e PAN, 2011; SHAH *et al.*, 2012; TIWARI *et al.*, 2013), incluindo o uso de quimiometria (ZHANG e PAN, 2011).

Diversos trabalhos têm sido direcionados para a quantificação de diferentes triazinas, fazendo uso da técnica de SBSE, geralmente empregando LC ou GC. Dessa forma, segue uma breve descrição dos trabalhos presentes na literatura envolvendo triazinas e a técnica de SBSE, reportados até o presente momento.

Sanchez-Ortega e colaboradores (2009) realizaram a extração de 10 triazinas em amostras de água utilizando uma barra de agitação de PDMS, sendo obtidos LOD na faixa de 0,2 a 3,4 ng L⁻¹ por GC-MS. A maioria das dessorções realizadas para SBSE utilizaram um sistema convencional de termodessorção ou um auto-amostrador com sistema de injeção a frio usando nitrogênio e o diferencial apresentado pelos autores desse trabalho consistiu no acoplamento do sistema de dessorção térmica automatizada (ATD) a extração.

Neng *et al.* (2011), utilizaram uma barra de polietileno com três diferentes carvão ativados em pó (ACs) aderido na superfície de PDMS (comprimento de 15 mm e 0,5 mm de espessura) para extrair AT, SIM e terbutilazina em amostras de águas. A avaliação foi realizada utilizando LC-DAD e os valores de LOD relatados foram de cerca de 0,10 µg L⁻¹. De acordo com os autores, este método foi uma alternativa voltada para a determinação de compostos mais polares e as melhores condições de extração foram obtidas em tempo de extração de 16 h, velocidade de 1000 rpm para os três ACs, com pH variando de 5-10 e 5 e 15 % de adição de NaCl. O desempenho

analítico apresentou boa precisão ($RSD < 15,0\%$), com LOD de aproximadamente $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, com linearidade adequada para a faixa de trabalho de $1,0$ até $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e com bons coeficientes de determinação superiores a $0,9914$.

Portugal *et al.* (2010), realizaram um estudo utilizando espuma de poliuretano em barras de agitação. O método foi direcionado para a determinação de triazinas em amostras de água, seguida por dessorção líquida em acetonitrila (ACN) e detecção em cromatografia a líquido acoplada a um detector UV-VIS e arranjo de fotodiodos (LC-DAD). As condições ótimas de extração indicaram tempo de extração de 5 horas, velocidade de agitação de 1000 rpm e adição de 15% de cloreto de sódio. A metodologia proposta apresentou um coeficiente de determinação de 0,999 para a faixa linear entre $5 - 122,1 \mu\text{g L}^{-1}$, RSD inferiores a 7 %, recuperações de até 26,3 % e LOD entre $0,4 - 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

Outro trabalho realizado foi de Diaz-Alvarez *et al.* (2016), que apresentaram novas barras de agitação impressas molecularmente utilizando nanopartículas magnéticas modificadas na superfície com ácido oleico seguido de encapsulamento no interior de uma rede de sílica, sendo utilizadas para extração de triazinas em amostras de solos. A detecção foi feita por LC-UV, com valores de LOD abaixo de $7,5 \text{ ng g}^{-1}$, RSD inferiores a 10 % e as recuperações variaram de 2,4 a 15,4 % para o nível de concentração de 16 ng g^{-1} .

Outra proposta de revestimento foi aplicada por Lei *et al.*, (2017) utilizando uma barra de agitação revestida com polidimetilsiloxano (PDMS) e um novo tipo de material híbrido com estrutura metalogênicas, porosos e com característica orgânica e inorgânica. Essa proposta utilizou a técnica sol-gel para confecção de estruturas de um líquido iônico magnético MIL-100 (Fe) contendo ferro na composição para a determinação de seis triazinas (simazina, atrazina, ametrina, prometrina, prometon e prebane). As extrações foram avaliadas por LC-UV para amostras ambientais de água e considerando as condições ideais de extração, foram obtidos LOD no intervalo de $0,021-0,079 \mu\text{g L}^{-1}$, com RSD s variando de 2,6 a 7,5 % e recuperações de 98 – 118 % e 94 – 107 % para duas diferentes amostras de água.

Com base nas considerações apresentadas, pode-se afirmar que novos estudos voltados para a extração por SBSE são de grande relevância para a quantificação de herbicidas triazínicos ou outras classes de micropoluentes. Dessa forma, diferentes estratégias podem ser investigadas para a incorporação de fases sorventes em barras de agitação visando empregar a técnica de SBSE. Há a hipótese

de que fases sorventes como C18 e HLB, entre outras, adequadamente suportadas na barra, poderiam atuar como estratégias de extração alternativas por SBSE para a aplicação com compostos triazínicos. Além disso, com base em estudos prévios (ZARPON *et al.*, 2006; DE REZENDE *et al.*, 2013), a fase mineral montmorilonita K10, demonstrou processos de sorção e de dessorção altamente satisfatórios, quando utilizada em modo dispersivo com diferentes triazinas em meio aquoso, sugerindo que essa fase também poderia ser promissora para uso com SBSE.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar diferentes estratégias e diferentes fases sorventes baseadas na extração sortiva em barra de agitação (SBSE) em meio aquoso visando a sorção dos compostos da classe das triazinas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atender o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- Investigar procedimentos para a incorporação de diferentes fases sorventes comerciais em barras de agitação magnética confeccionadas com materiais inertes;
- Definir método cromatográfico por LC-DAD para quantificação de AM, SIM, AT, DIA e DEA, e método espectrofotométrico na região do visível para a determinação de AT;
- Avaliar o processo de sorção em amostras de água contendo os herbicidas AM, SIM e AT e dos produtos de degradação da AT – DIA e DEA na fase mineral montmorilonita MTK10 e nas fases sorventes C18, HLB e fase PAH (utilizada para extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).
- Estudar o procedimento de sorção e dessorção, utilizando as barras que foram confeccionadas com a MTK10, C18, HLB e PAH e a barra composta de resina epóxi (Durepóxi[®]) e MTK10.
- Determinar as melhores condições de extração dos analitos em meio aquoso, bem como as condições posteriores de dessorção empregando solventes apropriados, para as barras que apresentaram os resultados mais satisfatórios.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os padrões triazínicos de AT, DEA, DIA, SIM e AM foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich com grau de pureza de 98,9; 95,5; 97,0; 99,9, e 99,9 %, respectivamente.

A fase mineral montmorilonita K10 (MTK10) comercializada pela Sigma-Aldrich e que possui área superficial de $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, foi utilizada como fase sorvente para o preparo das barras de SBSE. As demais fases sorventes utilizadas foram obtidas a partir de cartuchos comerciais de SPE, entre eles: HLB, composto por uma fase hidrofílica (n-vinil-pirrolidona) e outra lipofílica (divinilbenzeno) da marca Oasis®; e por cartuchos adquiridos da marca Strata®: C18 que consiste em uma fase de octadecil-silano; grupo amino (NH_2); uma fase trocadora de cátions com ácido benzenossulfônico (SCX), PAH utilizada para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e grupo ciano (CN).

As barras de extração foram confeccionadas empregando um adesivo epóxi da marca Scotch Mix – 3M® e uma resina odontológica composta microhíbrida da marca Opallis® para a incorporação da fase mineral MTK10 na superfície da barra de sorção. Também foram confeccionadas outras barras pela mistura de uma resina epóxi e do endurecedor (poliamida), com nome comercial Loctite Durepóxi® da marca Henkel.

Os demais reagentes e solventes utilizados foram de grau de pureza analítico e das marcas Merck, Carlo Erba, J.T. Baker ou de qualidade similar, sendo que os solventes ACN e metanol foram de grau HPLC.

As vidrarias empregadas foram lavadas com o detergente Detertec Alcalino® 2,5 % ($v \ v^{-1}$), próprio para lavagens envolvendo pesticidas, enxaguadas abundantemente com água da torneira, água obtida por osmose reversa e água ultrapura (obtida conforme subitem 4.2) e secas antes do uso.

4.2 EQUIPAMENTOS AUXILIARES

A homogeneização das fases sorventes nos experimentos em batelada foi feita com o uso de um agitador orbital de Kline modelo Standard EV07 e a separação de fases efetuada com uma centrífuga modelo Macro EV025, sendo ambos os

equipamentos da marca Evlab. Todas as medidas de pH foram obtidas com um potenciômetro da marca Analion – PM 608 Plus, previamente calibrado com eletrodo da marca Analion (pH 4,00 e 7,00).

Os experimentos de dessorção foram realizados com o auxílio de um banho ultrassônico da marca Unique, modelo USC – 1880.

A fotopolimerização da resina odontológica foi realizada utilizando um fotopolimerizador e clareador da marca Dabi Atlante modelo DB-686, que utiliza diodo emissor de luz azul (LED - *Light Emitting Diode*) e apresenta um pico de emissão de luz ao redor de 470 nm, com intensidade de luz acima de 500 mW/cm².

Para as pesagens foi empregada uma balança analítica ($\pm 0,1$ mg) da marca Bel, modelo Umark 250A. No preparo das soluções padrão dos herbicidas e produtos de degradação foi utilizada uma balança analítica ($\pm 0,01$ mg) da marca Marte, modelo AL500.

Em todos os estudos a água utilizada foi obtida por osmose reversa (marca Quimis, modelo Q842U210), e purificada empregando o sistema Simplicity da marca Millipore dotado de lâmpada UV, para o preparo de soluções ou lavagens das vidrarias necessárias. Essa água, com resistividade superior a 18 M Ω cm, foi denominada no presente estudo como água ultrapura.

Para manter constante a temperatura da solução aquosa dos padrões durante a extração, foi utilizado um banho termostático da marca QUIMIS modelo Q-214M2.

Outros equipamentos e materiais auxiliares foram utilizados, como estufa, agitador magnético com aquecimento, micropipetas de volumes variáveis, entre outros.

Imagens das suspensões preparadas com os sorventes foram realizadas utilizando um microscópio ótico da marca Quimis e modelo Q7078 com aumento de 40X.

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. Preparo das soluções

As soluções estoque foram preparadas em metanol, na concentração de 1,00 mg mL⁻¹ e mantidas em frasco âmbar de 250,0 mL em congelador a -18 °C. A partir dessa solução foram feitas soluções intermediárias na concentração de 20,0 μ g mL⁻¹

preparadas por diluição em água ultrapura, obtidas conforme subitem 4.2. Essas soluções intermediárias foram mantidas a 4 °C e utilizadas para o preparo das soluções padrão, utilizando micropipetas da marca Labmate com volumes variáveis para condução dos experimentos, sendo as diluições feitas com água ultrapura. A partir das soluções obtidas foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações de 0,05 a 1,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para estabelecer as curvas analíticas.

4.3.2 Determinações espectrofotométricas de AT

Para realizar as determinações dos comprimentos de onda de máxima absorção dos herbicidas, foi utilizado um espectrofotômetro da marca HP, modelo UV 8452 A, com cela de quartzo com 1,0 cm de caminho ótico. Para as leituras da absorção dos herbicidas durante os experimentos na região do visível foi utilizado um espectrofotômetro da marca FEMTO, modelo 700 Plus, com cela de vidro e 1,0 cm de caminho ótico. Adicionalmente foi utilizado outro espectrofotômetro da marca Edutec, modelo EEQ 90123 disponível no Centro Universitário da Cidade de União da Vitória – UNIUV, para determinação de AT.

Para a determinação de AT, foi empregado o método baseado na reação de König (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH, JAN e ARA *et al.*, 2008; SHAH *et al.*, 2009). A reação foi efetuada em frascos do tipo *vial* de 4 mL de volume, onde foram adicionados 0,20 mL de piridina, 0,70 mL de HCl 0,14 mol L⁻¹ e 3,0 mL de solução padrão de AT (preparada por diluição da solução intermediária), com concentração final de AT de 0,10 a 1,00 mg L⁻¹. Os *vials* foram fechados e levados ao aquecimento em água fervente por 20 minutos. Após atingir a temperatura ambiente (em torno de 10 minutos), as amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 10 mL, adicionando-se 0,90 mL de hidróxido de sódio 5,00 mol L⁻¹ e 3,00 mL de ácido sulfanílico 0,060 mol L⁻¹. Um tempo de repouso de 5 minutos foi utilizado para o desenvolvimento de cor e em seguida o volume foi completado com água ultrapura. O pH foi verificado, ficando sempre entre 1,7 e 2,0 e a determinação de AT por espectrofotometria foi efetuada no comprimento de onda de 445 nm, visando obter as curvas analíticas.

4.3.3 Determinações cromatográficas das triazinas

As determinações cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a líquido da marca Waters com detector DAD, sendo empregado o comprimento de onda de 220 nm, amostrador automático, software Waters Empower™ 2 para aquisição dos sinais. A separação cromatográfica foi conduzida com uma coluna ACE 5 C18, com pré-coluna ACE 5 C18, a fase móvel usada foi Água:ACN (65:35 v/v) com vazão de 1,0 mL min⁻¹, no modo isocrático. Também foi utilizado um cromatógrafo a líquido da marca Agilent modelo 1260, com detector DAD, no comprimento de onda de 220 nm, amostrador automático, software OpenLab Ezchrom Elite para aquisição dos sinais. A separação cromatográfica foi conduzida utilizando água (A) e acetonitrila (B). Foi utilizada eluição por gradiente de concentração nas condições: 0-4 min (70 % de A e 30 % de B); 4-12 min (35 % de A e 65 % de B); e 12-19 min (70 % de A e 30 % de B).

As curvas analíticas foram obtidas em quintuplicata a partir dos padrões preparados e já relatados anteriormente, nas faixas de concentração de 50,0 a 1000 µg L⁻¹ para DIA, DEA, SIM, AT e AM. Os cromatogramas foram adquiridos utilizando o comprimento de onda de 220 nm.

4.3.4 Tratamento da fase mineral MTK10

O tratamento da Montmorilonita (MTK10) foi realizado com base no método proposto por Zarpon *et al.*, (2006), que consiste em transferir 10,0 g de MTK10 e 125 mL de água ultrapura para uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 150 mL de volume, e com uma torneira de Teflon® na parte inferior. A suspensão formada foi homogeneizada e mantida em repouso para a decantação por 15 min. Depois desse tempo, cerca de 15,0 mL da fase sólida, foi descartada pela parte inferior do tubo de vidro para remover as partículas maiores. O sobrenadante foi separado por centrifugação e logo após foi descartado, sendo reservada a fração sólida remanescente. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes, e as três frações sólidas foram combinadas. A fração obtida foi tratada com 20,0 mL de HCl 0,50 mol L⁻¹ e agitada em mesa horizontal por 30 min.

A fase sólida foi centrifugada a 2200 rpm e lavada com 80,0 mL de água ultrapura e separada novamente por centrifugação. As fases foram mantidas sob

agitação orbital com 20 mL de KCl 1,00 mol L⁻¹ por 30 min. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. O sobrenadante foi retirado e a fase mineral foi seca e armazenada em dessecador. Essa fase mineral obtida foi denominada no presente trabalho como MTK10.

4.4 AVALIAÇÃO DOS SORVENTES SELECIONADOS

4.4.1 Estudos de sorção em batelada

Alguns sorventes e a fase mineral MTK10 foram selecionados para avaliar a afinidade pelos herbicidas triazínicos SIM, AM, AT e pelos produtos de degradação DIA e DEA, visando a aplicação posterior na confecção das barras de extração. Foram preparadas suspensões da MTK10, e dos sorventes obtidos a partir de cartuchos SPE (HLB, C18, NH2, SCX, PAH e CN), onde concentrações definidas dos herbicidas foram adicionadas.

As suspensões foram preparadas em tubos de centrifuga de vidro (15,0 mL) contendo 0,01 g dos sorventes na presença de 10 mL de uma solução com a mistura dos padrões triazínicos em concentração de 250 e 500 µg L⁻¹. Em seguida, foram agitadas em mesa orbital por 30 min e após o pH ser verificado, as mesmas foram centrifugadas por 5 min a 2800 rpm. As fases sobrenadantes foram filtradas em membrana de PTFE com abertura de poro de 0,45 µm e em seguida as concentrações remanescentes dos analitos foram determinadas por LC-DAD.

4.5 PREPARO DAS BARRAS PARA SBSE

Após a definição dos sorventes mais adequados para a extração das triazinas, foi iniciado o processo de confecção das barras sortivas. As barras foram preparadas utilizando um tubo capilar de vidro de borossilicato com adição da resina epóxi e da resina composta microhíbrida e as barras modificadas por resina epóxi Durepóxi® conforme descrito adiante.

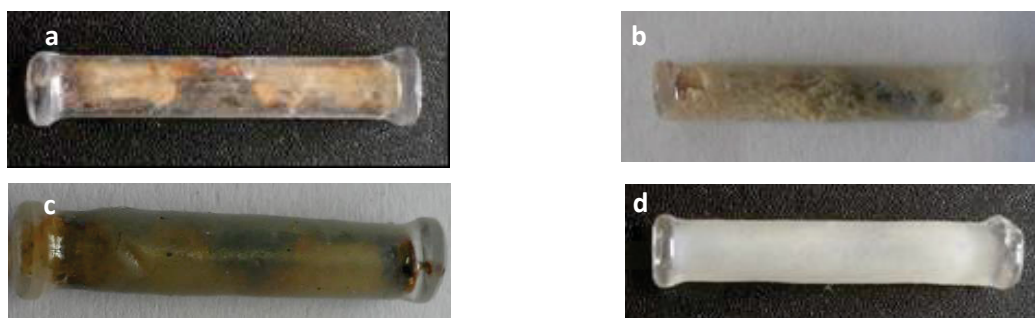
4.5.1 Barras de resina epóxi e resina composta microhíbrida

Para a confecção das barras de SBSE em vidro, um tubo capilar de 2 mm de diâmetro externo foi empregado e confeccionado na oficina de hialotecnica do Departamento de Química da UFPR (DQUI-UFPR). A barra foi produzida em

comprimento total de 20 mm em forma de halteres, contendo internamente um fio de ferro (Figura 8a) para propiciar a agitação magnética. Cada tubo capilar foi lixado com uma lixa fina (lixa d'água) para melhorar a aderência do revestimento sobre o vidro. Os revestimentos adesivos utilizados na confecção das barras de sorção consistiram em uma resina epóxi da marca Scotch Mix – 3M® e uma resina composta microhíbrida da marca Opallis®. Para obtenção das barras de resina epóxi Scotch Mix – 3M®, as barras de vidro foram roladas em um papel vegetal contendo o adesivo. Aguardava-se cerca de um minuto para uma breve secagem e após esse período, a MTK10 era adicionada manualmente sobre o adesivo. A Figura 8b mostra a barra com o revestimento de MTK10.

A confecção da segunda barra consistiu na aderência de forma manual de uma resina odontológica composta microhíbrida da marca Opallis® em um tubo capilar de vidro. Após o completo recobrimento, a barra foi rolada em uma quantidade de MTK10. A cura do polímero foi realizada por fotopolimerização, utilizando um aparelho fotoativador que proporciona uma melhor polimerização da resina em um tempo mais curto, utilizando uma fonte de energia, e no caso desse trabalho foi utilizado LED (FREITAS *et al.*, 2008). A Figura 8c mostra a barra contendo apenas a resina composta microhíbrida e na Figura 8d, é possível observar a barra com o revestimento de MTK10.

FIGURA 8 – BARRA DE AGITAÇÃO SBSE REVESTIDA COM RESINA EPÓXI E RESINA ODONTOLÓGICA



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) Resina epóxi Scotch Mix – 3M® (b) Resina epóxi Scotch Mix – 3M® e MTK10; (c) Resina composta microhíbrida (odontológica); (d) Resina composta microhíbrida (odontológica) e MTK10.

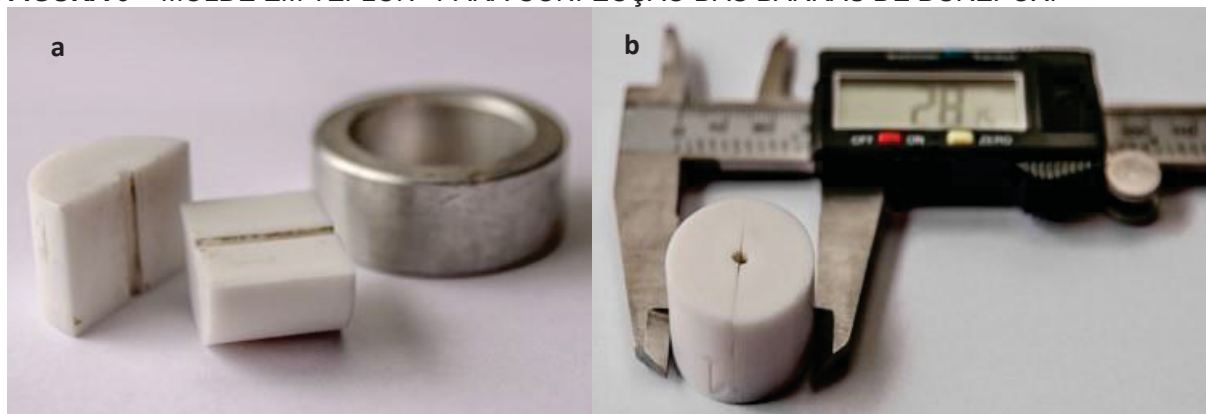
Com o objetivo de avaliar a resistência das resinas frente aos solventes orgânicos, e escolher o solvente adequado ao procedimento de dessorção dos analitos, as barras confeccionadas foram mantidas imersas em frascos de vidro

contendo os solventes: metanol, álcool etílico, acetona e acetonitrila (ACN), sendo esses solventes empregados puros. Adicionalmente foram utilizadas soluções formadas por ACN:água ($v v^{-1}$) nas proporções de 10:90; 20:80; 30:70; 35:65 e 40:60 para a resina epóxi e de 10:90; 20:80; 25:75 e 30:70 para a resina composta microhíbrida. Em seguida, a resina epóxi de marca comercial Durepóxi[®], também foi avaliada.

4.5.2 Barras de resina Durepóxi[®]

Para a obtenção das barras de Durepóxi[®], foi desenvolvido um molde em Teflon[®], confeccionado por um torneiro mecânico, visando obter medidas e formatos cilíndricos semelhantes entre as barras produzidas. O molde possui duas partes iguais que são unidas após o preparo e adição do Durepóxi[®]. O molde possui diâmetro interno de 3 mm e comprimento de 20 mm. Cada parte possui em torno de 14 mm de raio, perfazendo aproximadamente 28 mm de diâmetro total quando as duas partes do molde estão unidas. A Figura 9a apresenta as partes do molde aberto e a Figura 9b o molde fechado.

FIGURA 9 – MOLDE EM TEFLON[®] PARA CONFECCÃO DAS BARRAS DE DUREPÓXI[®]



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) as duas partes do molde, e anel metálico para compressão; (b) molde fechado

Utilizando os moldes, as barras foram confeccionadas pela mistura da parte A (Resina Epóxi – 50 % da composição) e B (Resina poliamida – 50 % da composição) da resina epóxi denominada comercialmente de Durepóxi[®] e estão apresentadas na Figura 10. A massa formada pela mistura das partes A e B da resina, adquiria certa resistência ao manuseio após cerca de cinco minutos, sem deformar, nesse momento

já era possível adicionar o material sorvente na superfície das barras, sendo MTK10, HLB, C18 e PAH, selecionados após a avaliação realizada em batelada, conforme subitem 4.4.1. Após a adição da resina e das fases sorventes, as duas partes do molde foram mantidas comprimidas por alguns minutos, com o auxílio de um anel metálico conforme Figura 9a.

FIGURA 10 – BARRAS DE DUREPÓXI® CONFECCIONADAS A PARTIR DO MOLDE DE TEFLON®.



FONTE: do autor (2017).

Para minimizar o desgaste das barras causado pelo contato com o frasco durante a extração, foi proposta a confecção e utilização de um suporte em Teflon® (Figura 11) que serve para acomodar as barras durante o processo de agitação magnética na etapa de sorção (Figura 11c). A interação magnética entre o suporte e o agitador magnético acontece pela inserção de um prego revestido com fita de Teflon® dentro de um orifício na parte inferior do suporte de agitação, observado na Figura 11a. O formato em cruz da parte inferior do suporte (Figura 11b) favorece a agitação, por propiciar um menor atrito.

FIGURA 11 – SUPORTE DE AGITAÇÃO EM TEFLON® PARA BARRA DE SBSE



FONTE: do autor (2017).

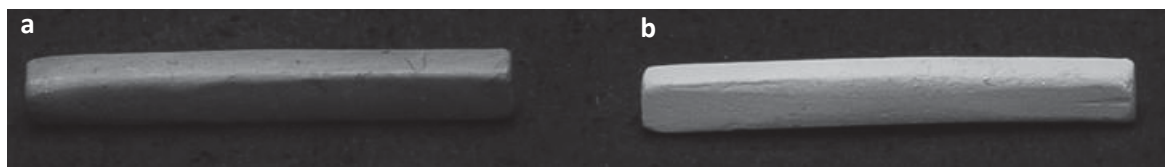
LEGENDA: (a) Parte superior do suporte; (b) Parte inferior do suporte; (c) Suporte e barra de Durepóxi® e MTK10

O suporte (Figura 11a) apresenta 30 mm de diâmetro externo e 20 mm de diâmetro interno, local onde a barra de Durepóxi® (Figura 11c) é acomodada.

Outras barras compostas de Durepóxi® e MTK10 foram confeccionadas; contudo, nesse caso a MTK10 não foi adicionada na superfície das barras, e sim misturada manualmente durante a mistura das partes A e B da resina epóxi de forma homogênea, sendo utilizadas as proporções de 10, 20, 30 e 40% de MTK10. Após a secagem, as barras foram lixadas com uma lixa d'água P500 – 3M para melhorar o contato entre as partículas da fase sorvente e a solução contendo os herbicidas. Na Figura 12 são apresentadas as barras confeccionadas com Durepóxi® (Figura 12a) e de Durepóxi® com adição de 30 % de MTK10 (Figura 12b). Cabe informar que essas últimas barras foram confeccionadas sem utilizar o molde apresentado na Figura 9, e sim pela compressão manual entre lâminas de vidro, visando obter barras com perfis quadrados, a fim de facilitar o polimento e a obtenção de imagens por microscopia eletrônica de varredura, conforme comentado adiante.

Essas barras foram submetidas a testes para avaliação de resistência mecânica, sob agitação em água por sessenta minutos e em ultrassom com ACN durante quinze minutos.

FIGURA 12 – BARRAS DE AGITAÇÃO DE DUREPÓXI® PARA SBSE.



FONTE: do autor (2017).

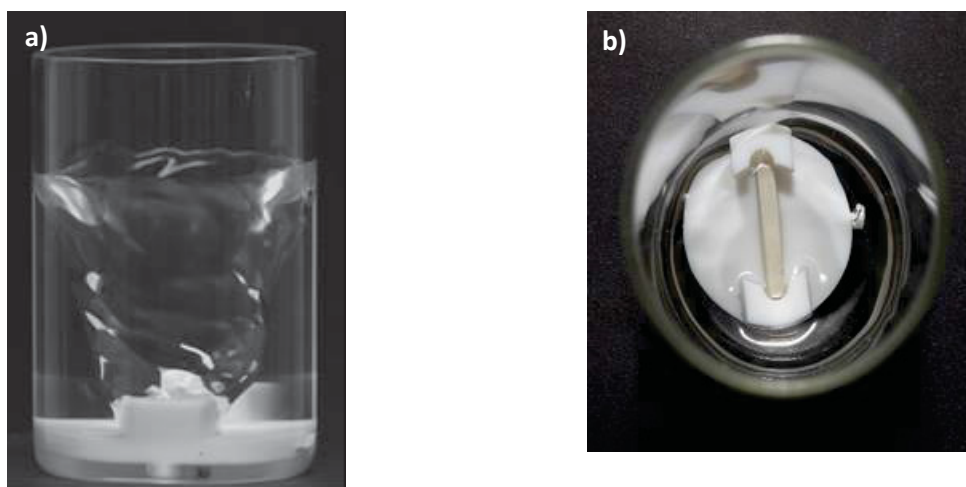
LEGENDA: (a) Durepóxi (b) Durepóxi contendo 30 % de MTK10.

4.6 EXTRAÇÃO DE TRIAZINAS UTILIZANDO AS BARRAS DE SBSE

Antes de serem utilizadas nas extrações, as barras foram lavadas com água ultrapura em abundância para retirar o excesso do sorvente, e secas com papel macio absorvente. Também foi realizado o condicionamento das barras que consistiu em: (a) manter as barras em frascos contendo ACN, por um período de 24 h; (b) secar com papel absorvente; (c) acondicionar em água ultrapura até o uso. Apenas as barras compostas de Durepóxi® e MTK10 não foram submetidas à esse procedimento que (a) foram acondicionadas em ACN por um período de 24 h e (b) mantidas em vials limpos e secos até o uso.

A extração foi realizada em um frasco de vidro (60 mL) adicionando-se 10,0 mL da solução com a mistura dos padrões triazínicos com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito (para quantificação por LC-DAD) e de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de AT (para quantificação por espectrofotometria). O suporte em Teflon® e a barra foram inseridos ao frasco de vidro que foi tampado com filme de PVC. A agitação magnética foi mantida por 30 min a aproximadamente 700 rpm em temperatura ambiente conforme mostra a Figura 13.

FIGURA 13 – SISTEMA PROPOSTO PARA AGITAÇÃO POR SBSE



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) VISTA LATERAL; (b) VISTA SUPERIOR.

Após as extrações, as amostras foram filtradas em membrana $0,45 \mu\text{m}$ e em seguida as concentrações remanescentes dos analitos foram determinadas conforme método exposto no subitem 4.3.3.

4.7 DESSORÇÃO

Após cada uma das extrações, as barras foram retiradas da solução contendo os analitos e secas em papel macio absorvente para retirar as gotículas de água que ficaram aderidas na superfície das barras.

A dessorção dos analitos extraídos das soluções pelas barras de agitação foram realizadas utilizando um *insert* de $250 \mu\text{L}$, preenchido com um volume de $100 \mu\text{L}$ de ACN e inserido dentro de um *vial* de 1 mL , em um banho de ultrassom por 5 minutos, com potência de 154 Watts. Esse processo foi repetido duas vezes utilizando ACN e duas vezes utilizando água. A água foi utilizada como procedimento de limpeza das barras após cada dessorção e antes da próxima sorção.

Após essa etapa, a amostra foi filtrada em membrana de Teflon® de 0,45 µm, avolumada com água até a proporção da fase móvel e uma alíquota de 10 µL foi injetada no LC-DAD.

4.8 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO

A etapa de otimização dos parâmetros de extração da SBSE foi realizada para as diferentes barras confeccionadas e consistiu na avaliação univariada dos seguintes parâmetros:

- Tempo de extração: 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos;
- Velocidade de agitação: 100, 500, 700, 1000 e 1500 rpm;
- pH: 2,5; 3,5; 5,0; 6,0 e 8,0;
- Temperatura: 10, 20, 30 e 40 °C;
- Volume: 10, 20, 30 e 40 mL;
- Efeito *salting out* (adição de NaCl na fase doadora): 5,0, 10 e 15 % (m/v).

Os valores adotados em cada parâmetro foram os mesmos para a avaliação realizada por espectrofotometria e por LC-DAD, com exceção para o pH e força iônica apresentando valores diferentes para a avaliação por LC-DAD sendo 2,0; 3,0; 5,0 e 8,0 para o pH e 0,0; 5,0; 10 e 15 % (m/v) para a força iônica.

Após a realização de cada condição, uma alíquota de 1,5 mL foi retirada para a determinação de AT por espectrofotometria, ou de 2 mL para determinação das concentrações das triazinas DIA, DEA, AT, SIM e AM por LC-DAD. Para cada parâmetro avaliado por espectrofotometria foi utilizada uma única barra de agitação e para a extração da solução aquosa contendo todos os analitos, avaliada por LC-DAD, foi utilizada uma barra de agitação de agitação para cada parâmetro.

4.9 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DAS BARRAS

A verificação morfológica das superfícies das barras de SBSE foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), empregando o equipamento FEI Quanta 450 FEG com resolução de 1 nm, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Inicialmente, as amostras (barras de SBSE) foram

colocadas sobre um porta-amostra em alumínio e recobertas com um filme de grafite. A avaliação foi realizada nas barras em formato cilíndrico, que foram confeccionadas com as diferentes fases sorventes utilizando o molde de Teflon®, e também para as barras confeccionadas com perfis quadrados, obtidas com o auxílio de placas de vidro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO E PARÂMETROS DE MÉRITO PARA A DETERMINAÇÃO DE AT

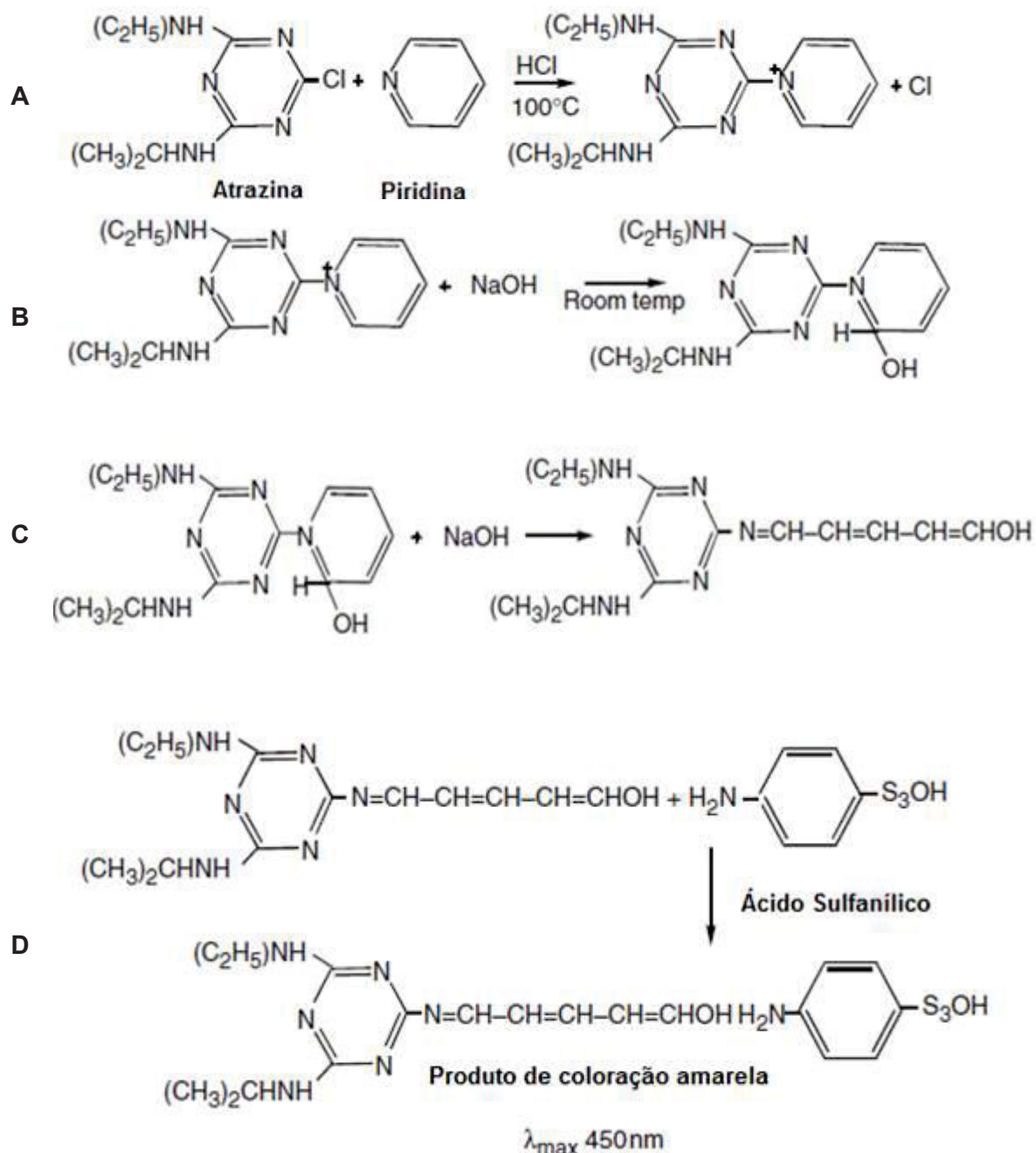
5.1.1. Considerações preliminares para determinação de AT

Como uma alternativa à determinação de AT por LC-DAD, foi proposto um método espectrofotométrico na região do visível, que tem por base a reação de Konig (KESARI e GUPTA, 1998) conforme relatado no subitem 4.3.2.

Esse procedimento foi adaptado com base na literatura (KESARI e GUPTA, 1998; TAMRAKAR *et al.*, 2009; SHAH, JAN e ARA *et al.*, 2008; TIWARI *et al.*, 2013). A reação consiste na reação da AT com piridina (Figura 14A) em meio ácido sob aquecimento, formando o haleto de piridínio quaternário. Um ataque eletrofílico ocorre com o cloro da AT e o par de elétrons do nitrogênio da piridina. O haleto de piridínio reage com hidróxido na presença de álcali formando uma base de carbinol (Figura 14B), que sofre quebra do anel heterocíclico e forma o dialdeído glutacônico (Figura 14C). O dialdeído glutacônico, com coloração amarela, é um produto instável e pela reação com ácido sulfanílico pode tornar-se estável (Figura 14D), resultando na formação de um novo produto de cor amarela (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH *et al.*, 2008).

Cabe ressaltar que esse mesmo procedimento adaptado com base na literatura (KESARI e GUPTA, 1998; TAMRAKAR *et al.*, 2009; SHAH, JAN e ARA *et al.*, 2008; TIWARI *et al.*, 2013), pode ser utilizado também para a determinação espectrofotométrica de outras triazinas como DIA e DEA e SIM.

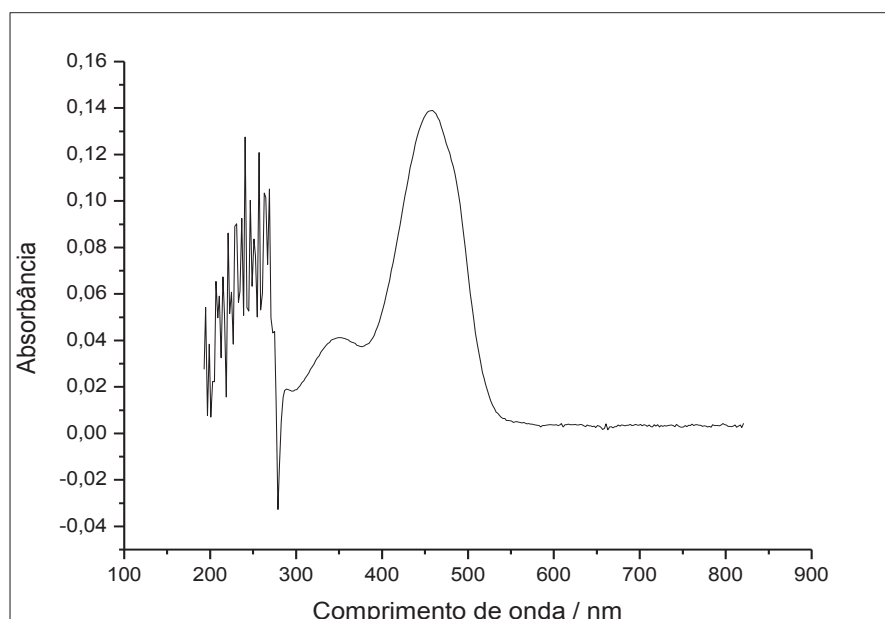
FIGURA 14 – REAÇÕES QUÍMICAS DA ATRAZINA PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA.



FONTE: Adaptado de SHAH, JAN e ARA (2008).

Inicialmente foi avaliado o comprimento de máxima absorção do produto de reação gerado pelo herbicida AT (Figura 14D), utilizando uma solução de AT em concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, sendo a varredura realizada no intervalo de 190 a 820 nm, conforme mostrado na Figura 15.

FIGURA 15 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPOSTO FORMADO COM AT PARA DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE MÁXIMA ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS.



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de AT $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, piridina $0,35 \text{ mol L}^{-1}$; HCl $0,14 \text{ mol L}^{-1}$; AS $0,06 \text{ mol L}^{-1}$; NaOH $5,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir do espectro obtido, foi possível constatar que o comprimento de absorção máxima do composto formado foi em torno de 460 nm. Esse valor está em conformidade com outros estudos apresentados na literatura por Zhang e Pan (2011), Tamhakar *et al.* (2009) e Kesari e Gupta (1998) que obtiveram valores de 466 nm, 470 nm e 460 nm, respectivamente, sendo as condições empregadas muito similares às apresentadas no presente estudo.

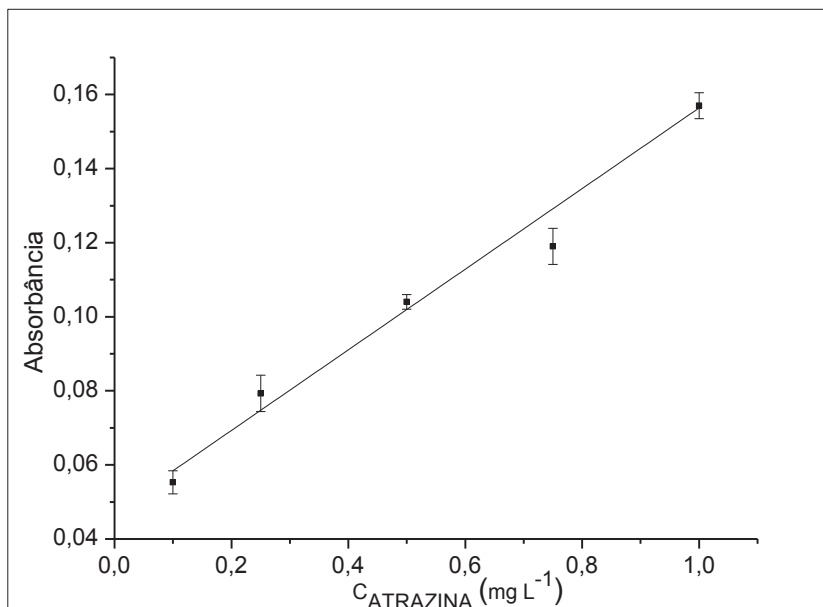
No entanto, as leituras de absorbância foram realizadas em outro espectrofotômetro diferente do utilizado para determinação do comprimento de máxima absorção. Foram efetuadas diversas medidas fixando o comprimento de onda, sendo que o melhor valor foi de 445 nm, que foi adotado para as demais determinações.

5.1.2 Curvas Analíticas e Parâmetros de mérito

A linearidade do método foi avaliada por meio das curvas analíticas obtidas para AT a partir de soluções com concentrações de 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mg

L⁻¹. Os valores de absorvância foram obtidos em 445 nm e plotados em função da concentração da AT, sendo a curva média apresentada na Figura 16.

FIGURA 16 – CURVA ANALÍTICA DA ATRAZINA NA REGIÃO DO VISÍVEL.



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de AT variando de 0,10 a 1,00 mg L⁻¹, piridina 0,35 mol L⁻¹; HCl 0,14 mol L⁻¹; AS 0,06 mol L⁻¹; NaOH 5,0 mol L⁻¹. $n = 3$

A curva analítica obtida para a AT apresentou a equação $A_{AT} = 0,1088 \pm 0,0076C_{AT} + 0,0476 \pm 0,0044$, onde A e c denotam a absorvância e concentração, respectivamente. Essa curva analítica proporcionou o coeficiente de determinação de 0,9809.

Os valores das três medidas obtidas para cada ponto apresentaram uma boa concordância entre si, sendo observado um valor máximo de desvio padrão relativo (RSD) de 6,21 % para AT na concentração 0,25 mg L⁻¹. Os valores do limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram de 0,024 mg L⁻¹ e 0,072 mg L⁻¹, respectivamente.

Os valores de LOD e LOQ foram calculados com base em sete repetições da prova em branco conforme orientações do INMETRO (INMETRO, 2016). Para isso, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{LOD} = X + t(n-1, 1-\alpha).s \text{ e } \text{LOQ} = X + 5.s \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

\bar{X} = média dos valores de sete provas em branco;

t é a distribuição de Student (2,447, para 7-1 graus de liberdade e 95 % de confiança);

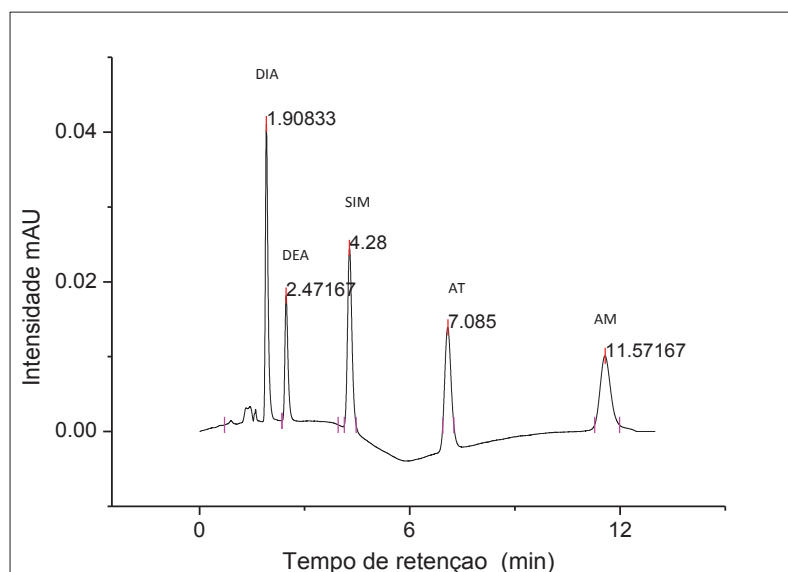
s = desvio-padrão das provas em branco obtido em sete dias de análise.

5.2 MÉTODO CROMATOGRÁFICO E PARÂMETROS DE MÉRITO

5.2.1 Separação cromatográfica e parâmetros de mérito obtidos para os herbicidas

Para a determinação dos analitos triazínicos em solução aquosa, foi utilizada a técnica de LC-DAD, que fornece adequada seletividade, além de geralmente não requerer pré-tratamentos ou derivatizações. A Figura 17 apresenta os sinais cromatográficos obtidos de uma injeção de 20 μL da solução padrão dos analitos em concentração de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os tempos de retenção de cada analito.

FIGURA 17 – CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO CONTENDO A MISTURA DOS PADRÕES DE DIA, DEA, SIM, AT E AM



FONTE: do autor (2017).

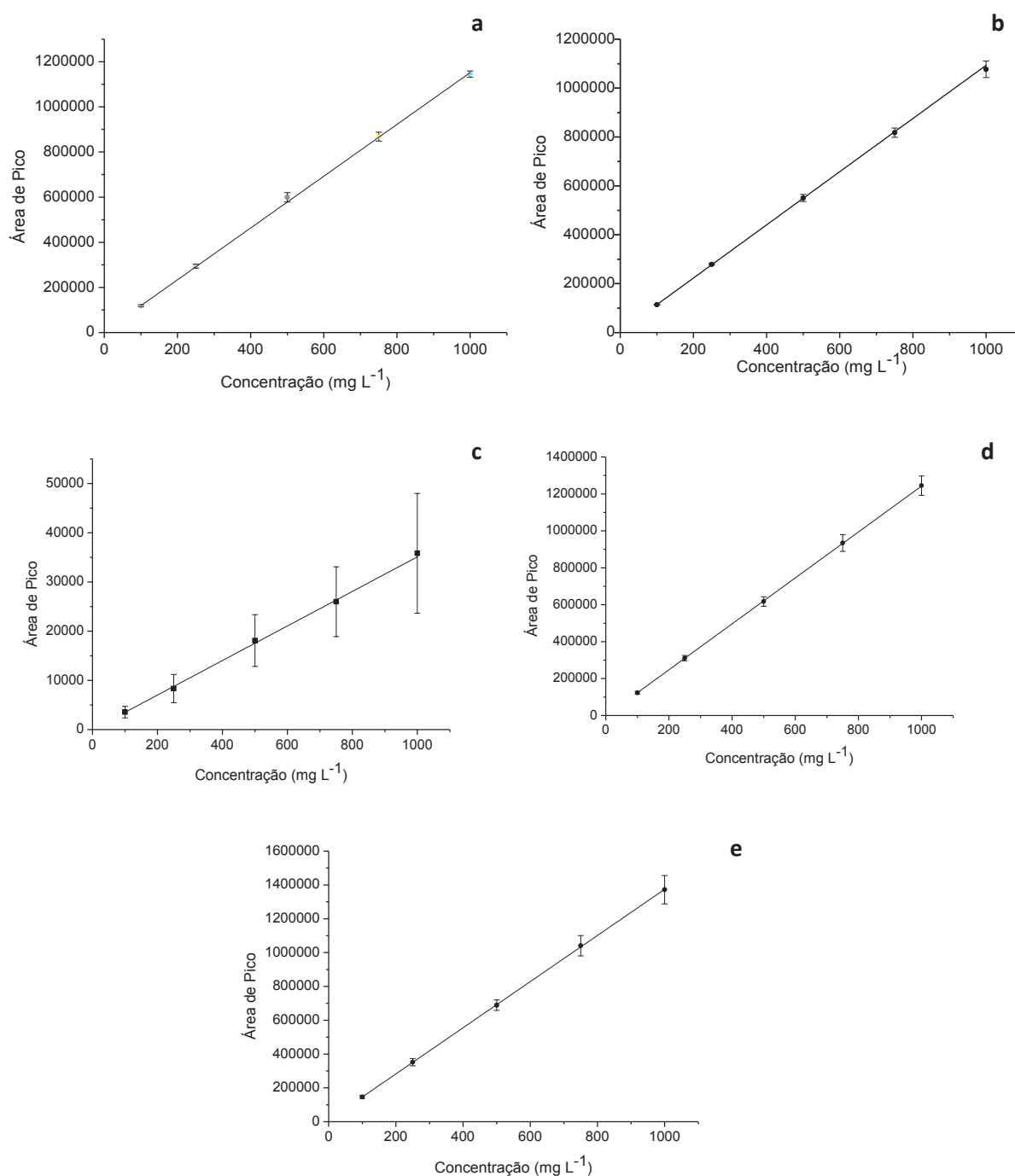
CONDIÇÕES: Concentração 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ da solução contendo a mistura dos padrões triazínicos em LC-DAD obtido por eluição isocrática com fase móvel: $\text{H}_2\text{O}:\text{ACN}$ (65:35 v v⁻¹); Comprimento de onda: 220 nm; Injeção: 20 μL .

De acordo com a Figura 17, foi observada uma adequada resolução, mesmo entre DIA e DEA, possibilitando, portanto, quantificar os cinco compostos, sob condição de eluição isocrática.

Para a obtenção das curvas analíticas e determinação da linearidade foram avaliadas cinco concentrações diferentes para a mistura dos herbicidas SIM, AM e AT

e seus produtos de degradação DIA e DEA. As determinações foram realizadas utilizando as condições cromatográficas descritas anteriormente no subitem 4.3.3.

Os parâmetros analíticos para a avaliação da linearidade de resposta e de precisão foram obtidos por meio da construção de curvas analíticas, utilizando as condições experimentais otimizadas, sendo os resultados observados expressos com base nos valores médios de três curvas preparadas em dias diferentes de acordo com a Figura 18.

FIGURA 18 – CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PARA OS ANALITOS TRIAZÍNICOS

FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: (a) DIA; (b) DEA; (c) SIM; (d) AT e (e) AM obtidas por LC-DAD. Concentração de 50,0 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados representam a média de três experimentos.

As curvas analíticas foram avaliadas quanto a sua linearidade, apresentando boa concordância entre si. O coeficiente de determinação e as equações obtidas para as curvas analíticas dos herbicidas são mostrados na Tabela 3, bem como os valores de LOD e LOQ e o maior valor de RSD.

TABELA 3 – PARÂMETROS DE MÉRITO RELATIVOS ÀS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS POR LC – DAD

Analito	Equação da curva analítica	(r^2)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)
DIA	$A_p = 1148 \pm 10,03c - 4321 \pm 3420$	0,9999	1,8	6,0	3,6 ²
DEA	$A_p = 1088 \pm 7,15c - 5236 \pm 1099$	0,9998	7,2	24	4,0 ¹
SIM	$A_p = 35 \pm 1,25c - 5 \pm 182$	0,9977	16	52	34,4 ³
AT	$A_p = 1242 \pm 4,08c - 1042 \pm 821$	0,9999	0,6	1,8	5,6 ²
AM	$A_p = 1365 \pm 5,18c - 9772 \pm 1149$	0,9999	5,4	18	6,2 ²

FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: A_p : Área de pico; c : concentração de cada analito; ¹ – 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; ² – 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ e ³ – 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A linearidade é a capacidade de um método analítico gerar sinais diretamente proporcionais à concentração do analito em uma amostra. Assim, dentro de uma faixa analítica especificada, é possível relacionar o valor de uma variável dependente – valor medido, conhecendo o valor da variável independente – concentração. Os coeficientes de determinação (r^2) foram na faixa de 0,99, dentro do intervalo considerado adequado para a determinação de resíduos de pesticidas (ANVISA, 2017), para todos os analitos avaliados.

Os valores de LOD e de LOQ foram calculados a partir da expressão $\text{LOD} = 3x_s/S$ e $\text{LOQ} = 10x_s/S$ (x_s e S denotam a estimativa de desvio padrão do intercepto com o eixo Y e a inclinação da curva, respectivamente) (ANVISA, 2017). Os valores de LOD calculados para os analitos avaliados ficaram na faixa de 0,6 a 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ observando baixos valores de detecção para todos os analitos, exceto para SIM que apresentou valor de 16 $\mu\text{g L}^{-1}$, já o menor valor foi obtido para AT (0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$). Os valores de LOQ ficaram na faixa de 1,8 a 52 $\mu\text{g L}^{-1}$ apresentando o maior valor para SIM (52 $\mu\text{g L}^{-1}$) e menor valor para AT (1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$). Esses são inferiores aos apresentados na literatura, por exemplo por Gardi *et al.* (2015) obtiveram, para SIM e AT valores de LOD e LOQ de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

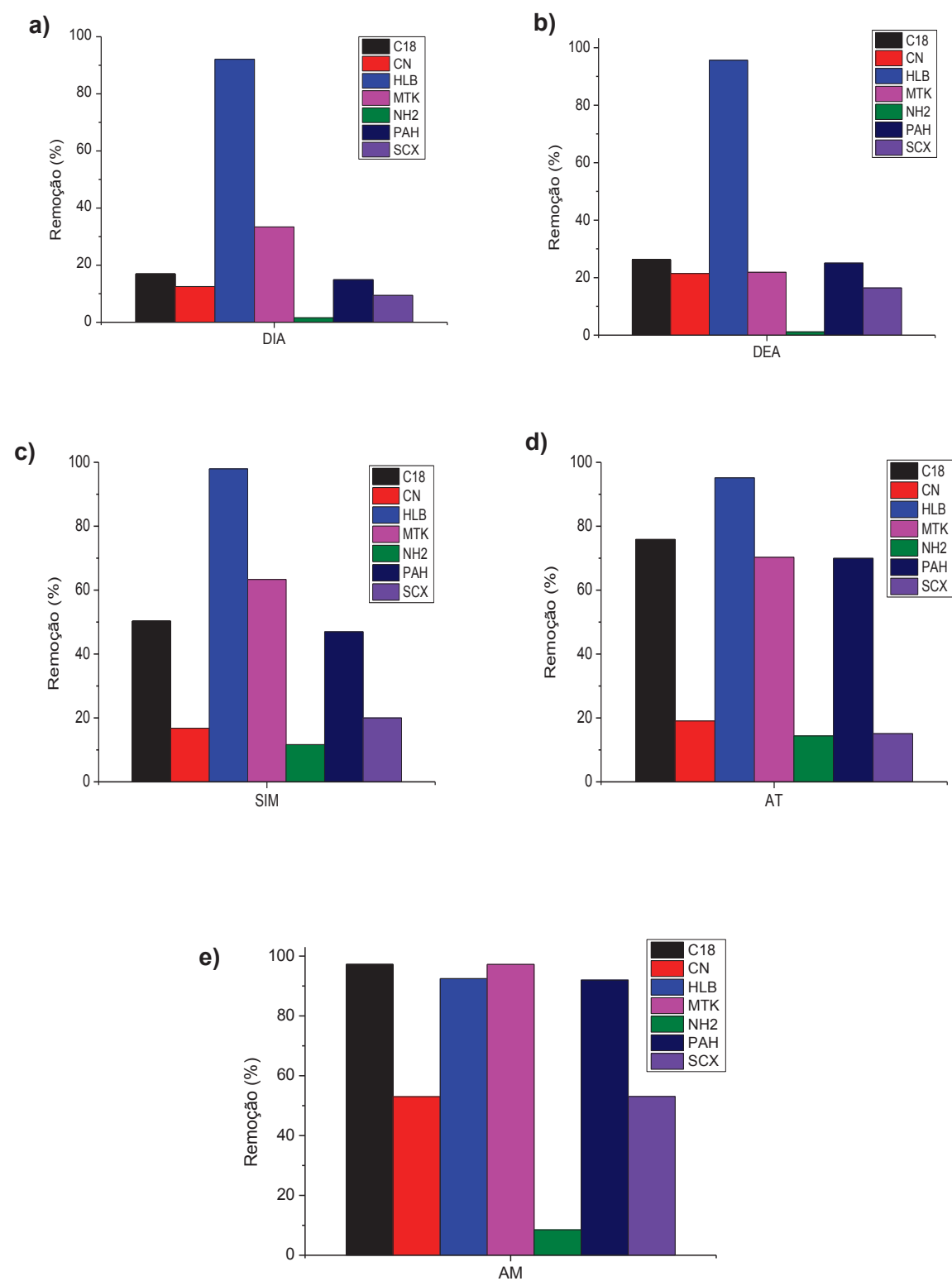
O estudo de precisão foi realizado em triplicata com seis níveis de concentração para todos os analitos de 100 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, e foi expresso como RSD. Valores de RSD relativamente baixos foram observados para vários dos pontos avaliados com exceção dos pontos obtidos para SIM. Os dados revelaram que os maiores RSD foram obtidos para concentrações menores de DIA, AT e AM para a concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que para SIM os maiores valores de RSD foram

obtidos para a concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, e para DEA os maiores valores foram obtidos para a concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ sendo possível observar um padrão em relação às concentrações avaliadas e aos maiores valores de RSD. Esses dados indicaram uma menor precisão para a determinação na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a maioria dos compostos avaliados.

5.3 AVALIAÇÃO DOS SORVENTES POR EXPERIMENTOS EM BATELADA

A fase extratora exerce um papel importante na obtenção de bons resultados, visto que a escolha apropriada dessa fase irá controlar parâmetros tais como seletividade e afinidade com os analitos. Tendo como finalidade definir os melhores sorventes para incorporação nas barras, um experimento preliminar foi conduzido em batelada para avaliar a sorção das triazinas, a partir de uma solução contendo a mistura das espécies AM, SIM, AT, DIA e DEA nas concentrações de 250 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os sorventes selecionados foram: C18, CN, HLB, MTK10, NH₂, PAH e SCX conforme descrito no subitem 4.4.1. A determinação das concentrações remanescentes dos analitos foi realizada por LC-DAD nas condições cromatográficas descritas anteriormente no subitem 4.3.3. Esse experimento em batelada foi realizado em duplicata, com 10,0 mL de amostra, tempo de extração de 30 minutos e velocidade de agitação de aproximadamente 700 rpm. Os resultados obtidos para a concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, expressos pelos percentuais de remoção dos analitos, estão apresentados na Figura 19. A avaliação na concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ apresentou resultados muito similares e por isso as figuras não foram apresentadas.

FIGURA 19 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO PERCENTUAL DAS TRIAZINAS REALIZADA EM BATELADA UTILIZANDO OS SORVENTES C18, CN, HLB, MTK10, NH₂, PAH E SCX



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) DIA; (b) DEA, (c) SIM; (d) AT e (e) AM.

CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,0 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~700 rpm; e concentração de 250 µg L⁻¹; n = 2.

Foi possível constatar potenciais de remoção melhores para as fases sorventes C18, HLB, MTK10 e PAH para a maioria dos compostos. As melhores sorções foram observadas para o sorvente HLB com menores valores de remoção obtidos para DIA (82 %) e para AM (83 %), para os demais analitos foram obtidos percentuais de remoção muito próximos a 100 %. O sorvente C18 apresentou menor remoção para DIA (16 %) e DEA (26 %) e maior remoção para AM (97 %). A fase mineral MTK10 também apresentou valores mais baixos para a remoção de DIA (33 %) e DEA (23 %), porém remoções na faixa de 80% foram obtidas para AT e SIM e de 98 % para AM. Para CN, NH₂ e SCX não foram observados resultados satisfatórios, com percentuais de remoção não ultrapassando a 10 % para os analitos avaliados, exceto para AM que apresentou valores próximos a 30 %.

Esses resultados vão de encontro aos conceitos apresentados na literatura. As fases trocadoras de íons como SCX apresentam como característica a interação iônica entre o analito e a fase extratora, isolando compostos tanto com caráter ácido como básico. Essa fase extratora retém fortemente compostos básicos, e quando em quantidades mais elevadas de água, a interação é enfraquecida considerando o caráter lipofílico do soluto, sendo capaz de estabelecer interações hidrofóbicas com os sítios de troca iônica do material sorvente (BATTISTA *et al.*, 1989). Ainda com relação a avaliação realizada, a baixa interação pode ser explicada considerando que o pH do meio está entre 6,0 e 7,0, não sendo favorável a protonação do herbicida, indicando que o mesmo pode ser sorvido como uma molécula neutra por interações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Compostos básicos são normalmente retidos por trocadores fortes de cátions como o SCX e para compostos ácidos, são utilizados trocadores fortes de íons, indicando que o pH do meio é um dos fatores com maior importância na utilização de sorventes envolvendo fases trocadoras de íons (BATTISTA *et al.*, 1989; BUSZEWSKI e SZULTKA, 2012).

Os analitos podem ser divididos em dois grupos: solúveis em solventes orgânicos e solúveis em água. Os solúveis em solvente orgânico são classificados de acordo com sua polaridade, enquanto que os solúveis em água são classificados como iônicos e não iônicos. As fases extradoras NH₂ e CN são classificadas como moderadamente polar, e em água, o grupo ciano (CN) pode ser classificado como catiônico e o grupo amino (NH₂) como aniônico (DOS SANTOS NETO e SIQUEIRA, 2005), e provavelmente esse motivo levou a uma baixa interação com os analitos.

Para a fase C18, seriam esperados resultados de remoção satisfatórios, visto que, esse material está entre as fases sorventes convencionais mais exploradas apresentadas na literatura, sendo muito aplicado para extração de agrotóxicos como os herbicidas, inseticidas e organoclorados em matrizes aquosas (CALDAS *et al.*, 2011; MALDANER e JARDIM 2012). Na literatura, diversos trabalhos já empregaram a fase C18 na pré-concentração de AT e na presença de outros pesticidas (MCLAUGHLIN e JOHNSON, 1997; PINTO e JARDIM, 2000; HUANG *et al.*, 2003; ZHOU *et al.*, 2006; SCHELLIN *et al.*, 2009; CAPPELINI *et al.*, 2012; AMARAL *et al.*, 2014).

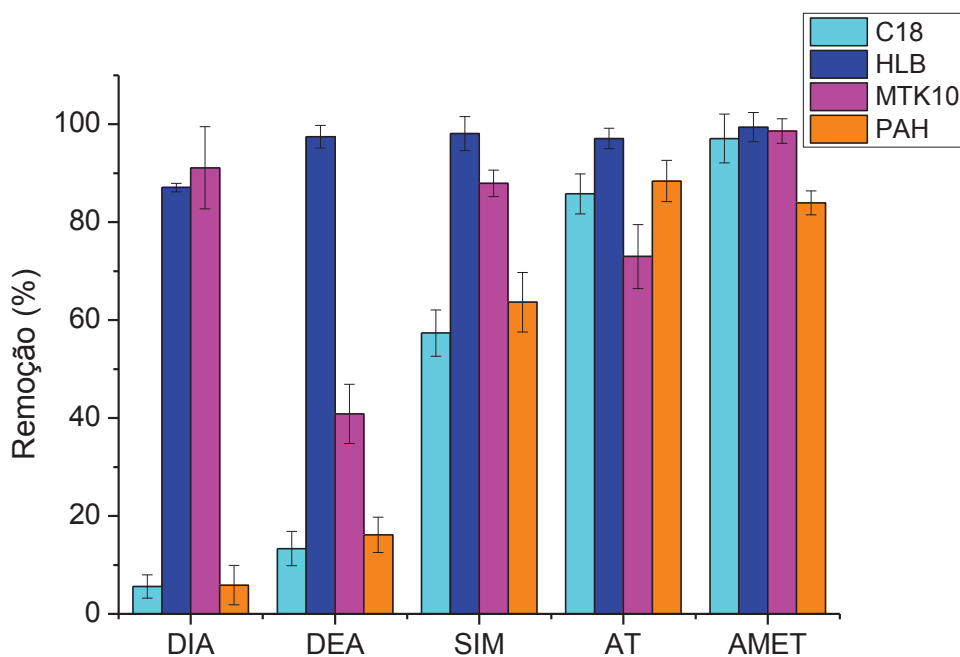
Algumas fases extratoras mais seletivas proporcionam o desenvolvimento de fases mistas (*mixed-mode polymeric sorbents*), que possuem características básicas juntamente com a presença de grupos ionizáveis, podendo ser classificada tanto como catiônicas e aniônicas, dependendo do grupo ligado ao polímero. Esse fato explica os bons resultados observados para o HLB e PAH, sendo este último originalmente utilizado para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (BUSZEWSKI e SZULTKA, 2012). Ainda para o HLB, certamente os bons resultados tem relação com o caráter hidrofílico e lipofílico da fase extratora, em compostos tanto polares quanto apolares. Os sorventes C18 e HLB proveniente dos cartuchos de SPE, possuem boa capacidade de retenção de compostos em uma ampla faixa de polaridade, sendo utilizados para a extração de compostos sejam eles ácidos, básicos ou neutros, devido ao alto desempenho em uma ampla faixa de pH (SISMOTTO *et al.*, 2013; HENNION, 1999).

A fase mineral MTK10 também foi investigada na literatura em estudos voltados para a interação com triazinas, tendo de modo geral apresentado desempenho satisfatório (ZARPON *et al.*, 2006; DE REZENDE *et al.*, 2011; DE REZENDE *et al.*, 2013). Outro fator importante é que esse argilomineral apresenta um baixo custo, fácil processamento e boas propriedades mecânicas. Entretanto, até o presente momento não foi constatada na literatura nenhuma avaliação de MTK10 como fase sorvente para SBSE.

A avaliação em batelada indicou bons resultados de sorção para a fase mineral MTK10 e para os sorventes C18, HLB e PAH e considerando os relatos na literatura indicando a capacidade de sorção e a interação desses materiais com os analitos selecionados, um segundo experimento foi realizado em triplicata para avaliar

melhor o potencial de remoção. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 20.

FIGURA 20 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO PERCENTUAL DAS TRIAZINAS REALIZADA EM BATELADA UTILIZANDO OS SORVENTES C18, HLB, MTK10 E PAH



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,0 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~700 rpm; e concentração de 250 µg L⁻¹; *n* = 3.

A fase MTK10 apresentou bons resultados para todos os analitos estudados, DIA (91 ± 8 %), DEA (41 ± 25 %), SIM (73 ± 26 %), AT (82 ± 16 %) e AM (99 ± 2 %), e por isso foi selecionada para o estudo de sorção com os herbicidas triazínicos. Esse desempenho possivelmente está relacionado à sua área superficial relativamente elevada de 220 até 270 m² g⁻¹ (PINTO *et al.*, 2008). Outro fato importante é que o pH do meio estava entre 6,0 e 7,0, não sendo favorável para protonação do herbicida, o que indica que o mesmo pode ser sorvido como uma molécula neutra por interações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Elevados percentuais de sorção para MTK já foram relatados na literatura para o herbicida AT e seus produtos de degradação, indicando um adequado desempenho (DE REZENDE *et al.*, 2011; ABATE e MASINI, 2005).

A fase HLB apresentou os melhores resultados entre os quatro sorventes selecionados, com percentuais de remoção de 87 ± 1 a 100 ± 2 %, fato que

provavelmente está relacionado ao caráter hidrofílico e lipofílico da fase extratora, sendo apropriado para compostos tanto polares quanto apolares. Na literatura, alguns trabalhos já empregaram a utilização de HLB para remoção de herbicidas triazínicos (HE *et al.*, 2014a; BENVENUTO *et al.*, 2010). No entanto um fator limitante para sua utilização como fase extratora é o custo elevado, estando na faixa de US\$ 1.445,00 até US\$ 3.550,00 por 100 g da fase sorvente, dependendo do contra íon presente na composição (valores obtidos no mês de maio de 2017).

Para a fase C18, foram constatados melhores desempenhos para a AT ($85 \pm 4 \%$), AM ($99 \pm 1 \%$) e SIM ($57 \pm 5 \%$), ao passo que para DEA e DIA, resultados bem inferiores foram observados de $14 \pm 4 \%$ e de $3 \pm 2 \%$, respectivamente.

A fase extratora PAH apresentou resultados menos satisfatórios para a remoção de DIA ($6 \pm 4 \%$), entretanto bons resultados foram obtidos para a AM ($84 \pm 20 \%$) e AT ($88 \pm 4 \%$).

Considerando os altos custos de aquisição das fases sorventes utilizadas na avaliação em batelada que apresentaram as maiores remoções, e o baixo custo e facilidade de aquisição e tratamento da MTK10, as barras de agitação foram inicialmente confeccionadas utilizando a fase mineral MTK10.

A confecção de barras sortivas utilizando materiais alternativos e fases sorventes com um custo menor, além da importância científica, também apresenta relevância econômica, visto que o valor para produção de cada barra é muito pequeno, sendo definido pela fase sorvente a ser utilizada, com preço médio estimado em R\$10,00. As barras produzidas pela empresa Gerstel são comercializadas em um Kit de 10 unidades que custam em média U\$ 3.125,00 apresentando um custo elevado (NOGUEIRA, 2007).

5.4 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO DAS BARRAS DE SBSE

Inicialmente a AT foi utilizada como molécula modelo para avaliação da sorção em barras de resina epóxi do tipo Araldite® e MTK10 e resina composta microhíbrida (odontológica) e MTK10. Os resultados estão apresentados nos subitens 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3.

5.4.1 Estudo do tempo de sorção de AT empregando a barra epóxi e MTK10

A primeira avaliação realizada utilizando a barra de resina epóxi do tipo Araldite® e MTK10, e consistiu em verificar o efeito do tempo na extração da AT. Foi realizado com solução de AT na concentração $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de amostra de 10,0 mL e velocidade de agitação de ~ 700 rpm. As concentrações remanescentes de AT foram calculadas com base em uma curva analítica obtida por espectrofotometria em 445 nm. Os valores dos percentuais de remoção são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 – ESTUDO DE SORÇÃO DE AT PELO EMPREGO DAS BARRAS DE RESINA EPÓXI RECOBERTAS COM MTK10.

Tempo (min)	Remoção (%)
5	82
15	81
30	86
45	71
60	75
90	85

FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,00 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~ 700 rpm; concentração $1000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os percentuais de remoção apresentados na Tabela 4 foram calculados com base na equação 3.

$$\text{Sorção (\%)} = (\text{concentração residual} / \text{concentração inicial}) \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Embora tenha sido observada certa variação nos resultados apresentados, as remoções apresentaram-se satisfatórias, com resultados entre 73 e 89 %. Tempos mais longos de extração foram mais favoráveis, apresentando uma diminuição no sinal de absorbância, embora 30 min possa ser considerado um tempo satisfatório. Apesar de o experimento ter sido realizado uma única vez, os resultados podem ser considerados adequados em termos de tempo de extração, bem como em relação aos elevados valores de sorção.

A literatura apresenta diferentes experimentos conduzidos sob tempos de extração diferenciados, Hu *et al.*, (2013) propõem uma extração para pesticidas organoclorados de 25 min com agitação de 900 rpm. Chary *et al.*, (2012) e Camino-Sánchez *et al.* (2012) sugerem a utilização de tempos de extração de 14 e 24 h a 900 rpm para amostras de poluentes orgânicos persistentes. Em contrapartida Tölgyessy *et al.* (2011) propõem uma extração de 2h para o mesmo tipo de amostra a uma agitação de também 900 rpm. Já para Giordano *et al.* (2011) foi necessária uma velocidade maior, em torno de 1250 rpm para tempos menores de extração. De acordo com esses autores, a extração é um processo não exaustivo e o tempo de equilíbrio tem relação direta com a velocidade de interação entre os analitos e a fase sorvente (PDMS). Quando o equilíbrio de partição do soluto entre as fases é atingido, o aumento do tempo de extração não resulta em um aumento da massa de soluto extraída, e quanto maior o coeficiente de partição do soluto, maior será a quantidade de soluto extraído. Para cada aplicação, o valor de β (razão entre os volumes de amostra e da fase extratora) deverá ser avaliado. Um aumento no volume de amostra e da fase extratora resultará em um tempo maior de extração (QUEIROZ, 2009; NOGUEIRA, 2012).

Idealmente, o tempo de extração deve ser suficiente para que o equilíbrio de distribuição dos analitos seja atingido. Porém esse tempo pode ser excessivamente longo e, neste caso, a agitação magnética acelera o processo de transferência de massa, ressaltando a importância de estudos voltados aos métodos de microextração por sorção em barra de agitação (SBSE), (BARLETTA, *et al.*, 2011). Tempos de extração mais curtos foram adotados nesse estudo visando a observação do comportamento da barra de sorção em contato com a solução de AT, considerando que esse fato facilitaria extrações sucessivas em um curto espaço de tempo, o que é altamente desejável sob o ponto de vista analítico.

Na literatura, é possível encontrar alguns estudos que apresentam diferentes tempos de extração por SBSE para compostos triazínicos. Nesse contexto, o estudo apresentado por Sanchez-Ortega *et al.* (2009) que utiliza uma barra comercial revestida com PDMS para extração de 10 triazinas em águas subterrâneas e extração de 2 h. Portugal *et al.*, (2010) também aplicaram SBSE na extração de triazinas, porém com tempos mais longos de extração (6 h), utilizando espuma de poliuretano como fase polimérica para a extração por SBSE. Já Lei *et al.*, (2017) apresentaram tempos mais curtos de extração e superiores aos obtidos nesse trabalho, cerca de 50 min para

compostos triazínicos, no entanto utilizando PDMS combinado a um material híbrido com estrutura metalogênica (MOFs) utilizando o metal Fe (MIL-100) na composição da fase sorvente para SBSE.

Para avaliar a capacidade de remoção de AT para cada uma das barras, de resina epóxi do tipo Araldite® e MTK10, as barras foram agitadas na presença de soluções com concentrações de 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ da solução de AT. Considerando o fato de não ser necessário atingir o equilíbrio desde que as condições de extração sejam rigorosamente mantidas, foi adotado o tempo de extração de 30 min.

O estudo foi realizado em triplicata e em virtude das menores concentrações empregadas foi utilizada a técnica de LC-DAD para a quantificação da AT. Os valores podem ser observados na Tabela 5.

TABELA 5 – ESTUDO DE SORÇÃO DE AT PELO EMPREGO DAS BARRAS DE RESINA EPÓXI E MTK10.

Concentração Inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%) Resina epóxi
25	-----
50	-----
75	11 \pm 3
100	56 \pm 2
250	86 \pm 5

FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,00 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~700 rpm; $n = 3$.

As remoções percentuais apresentadas na Tabela 5 foram calculadas com base nas concentrações remanescentes na solução após a extração, e foram determinadas e calculadas utilizando a curva analítica para AT obtida por LC-DAD.

Os resultados obtidos para a avaliação utilizando a barra de resina epóxi e MTK10 indicaram não ter ocorrido o processo de sorção da AT para as concentrações de 25,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, reduções significativas foram observadas para as demais concentrações, indicando percentuais de remoção de AT da ordem de 11 \pm 3, 56 \pm 2 e 86 \pm 5 % para 75,0, 100 e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As remoções percentuais para a concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ (86 \pm 5 %) corroboram com os resultados apresentados na Tabela 4, com resultados entre 73 e 89 %.

Uma avaliação utilizando a barra confeccionada apenas com resina epóxi foi realizada nas mesmas condições já relatadas anteriormente, e com tempo de agitação

de 30 minutos. As concentrações remanescentes de AT foram calculadas e apresentaram remoções inferiores a 3 ± 1 %, indicando que não aconteceu ocorreu a interação da AT com a fase sorvente MTK10.

Durante o processo de extração, a barra de resina epóxi apresentou escamação da fase sorvente possivelmente decorrente do ataque promovido pela solução de ACN:H₂O utilizada durante o procedimento de dessorção, e para tentar minimizar e melhorar a aderência da fase extratora na superfície das barras de agitação de vidro, foram propostas a confecção de novas barras utilizando uma resina composta microhíbrida (resina odontológica) e MTK10.

5.4.2 Experimentos de sorção empregando as barras preparadas com resina composta microhíbrida e MTK10

Para avaliar a capacidade de remoção de AT para as barras de resina composta microhíbrida (odontológica) e MTK10, as barras foram agitadas na presença de soluções com concentrações de 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; 75,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ da solução de AT.

O estudo foi realizado em triplicata e em virtude das menores concentrações empregadas foi utilizada a técnica de LC-DAD para a quantificação da AT. Os valores podem ser observados na Tabela 6.

TABELA 6 – ESTUDO DE SORÇÃO DE AT PELO EMPREGO DAS BARRAS DE RESINA COMPOSTA MICROHÍBRIDA (ODONTOLÓGICA) E MTK10.

Concentração Inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%) Resina odontológica
25	-----
50	-----
75	48 ± 3
100	57 ± 1
250	74 ± 2

FONTE: do autor (2017).

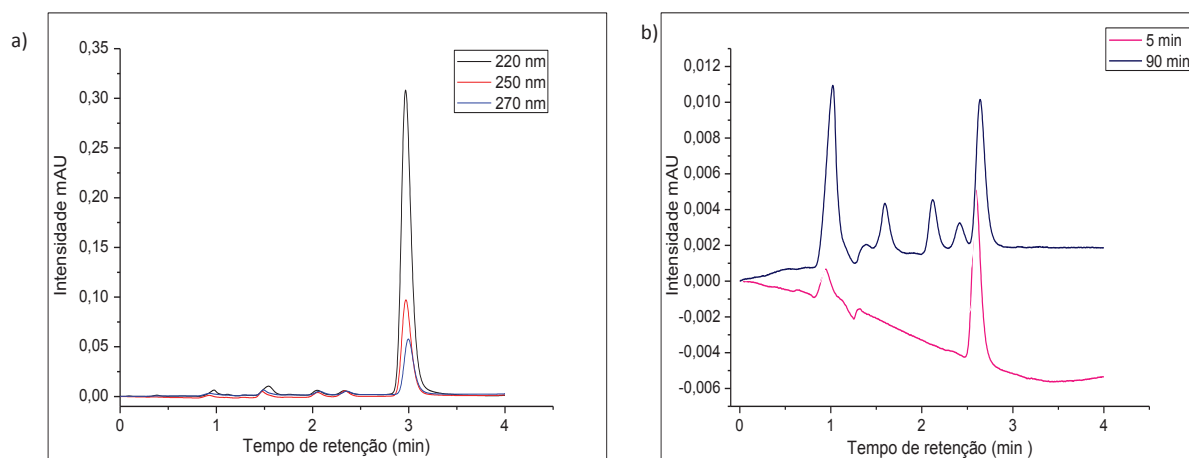
CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,00 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~700 rpm; $n = 3$.

A partir dos valores das concentrações obtidos para as extrações realizadas, foi possível observar que as duas primeiras sorções não indicaram resultados satisfatórios. Esse fato também foi observado para a barra confeccionada com resina epóxi do tipo Araldite® e MTK10, apresentados na Tabela 5. Assim como

anteriormente, reduções significativas foram verificadas para as demais concentrações, indicando percentuais de remoção de AT da ordem de 48 ± 3 , 57 ± 1 e 74 ± 2 % para 75,0, 100 e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os resultados atendem as expectativas, conforme Valente e Augusto (2000), espera-se que a quantidade de analito sorvido na fase extratora esteja linearmente relacionada à concentração inicial do analito presente na amostra, onde a resposta do instrumento deve ser linear em relação à concentração do analito o que pode ser observado para as três maiores concentrações.

A Figura 21a apresenta o cromatograma obtido após a adição de uma barra de agitação de resina odontológica mantida em agitação por 30 min em água ultra-pura, sendo avaliadas em 220, 250 e 270 nm. A Figura 21b representa os cromatogramas obtidos pela injeção de um padrão em concentração de 250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de AT mantidos em contato com a barra de agitação por tempos de 5 e 90 minutos.

FIGURA 21 – CROMATOGRAMAS OBTIDOS UTILIZANDO UMA BARRA DE RESINA COMPOSTA MICROHÍBRIDA



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) Provas em branco avaliados em 220, 250 e 270 nm; (b) Padrão de AT (250,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) mantidos em agitação por tempos de 5,0 e 90,0 minutos.

Os cromatogramas da Figura 21a permitem constatar a presença de picos oriundos de algum composto orgânico liberado pela resina odontológica durante o processo de extração no tempo de retenção próximo a 3 min. É possível observar a diminuição do sinal cromatográfico decorrente da mudança do comprimento de onda, relacionado a absorvidade molar. Esse fato pode ser explicado pela interação dos monômeros que compõem a resina odontológica com solventes orgânicos e em meio aquoso. Esses solventes possuem habilidade em penetrar na matriz polimérica

expandindo os espaços entre as cadeias. Também podem ser influenciados por fatores como tipo de solvente e volume utilizado e o tempo de extração (SVIZERO *et al.*, 2012), fato que pode explicar o amolecimento apresentado pela resina entre os procedimentos de extração e dessorção, visto que todos os cromatogramas obtidos para as extrações utilizando a barra com resina odontológica apresentaram uma área de pico que também foi observada nas provas em branco indicando que alguma substância que compõe a resina está sendo removida pelo solvente.

A Figura 21b apresenta os cromatogramas obtidos para essa mesma barra, porém em tempos de extração de 5 e 90 minutos. Foi possível verificar a presença dos mesmos picos apresentados na Figura 21a no tempo de retenção de 2,6 min. Vários outros picos também foram constatados ao longo da corrida cromatográfica, possivelmente provenientes da interação da resina odontológica presente nas barras com a solução aquosa e com a ACN utilizada na dessorção. Esse fato evidencia a influência da resina nos resultados obtidos.

Essa mesma característica foi observada em uma avaliação utilizando as barras de resina odontológica e MTK10 para extração de AT em solução de concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$, em tempos de agitação de 30 minutos ($\sim 700 \text{ rpm}$). Após cada processo de extração, foi realizado um procedimento de limpeza em ACN:H₂O (25:75 v v⁻¹). As determinações foram conduzidas utilizando as condições cromatográficas descritas anteriormente. Os resultados obtidos no experimento apresentaram porcentagens de sorção pouco satisfatórias entre 5 ± 3 e $11 \pm 2 \%$, sendo que as áreas dos picos cromatográficos foram muito similares entre a solução padrão de AT de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ e as soluções após o tempo de contato com as barras, sugerindo baixa confiabilidade nos resultados obtidos. Em comparação à avaliação realizada anteriormente e com os resultados apresentados na Tabela 6 ($74 \pm 2 \%$), as remoções foram bem menores, indicando problemas na aderência da resina odontológica, bem como da fixação da MTK10 na resina.

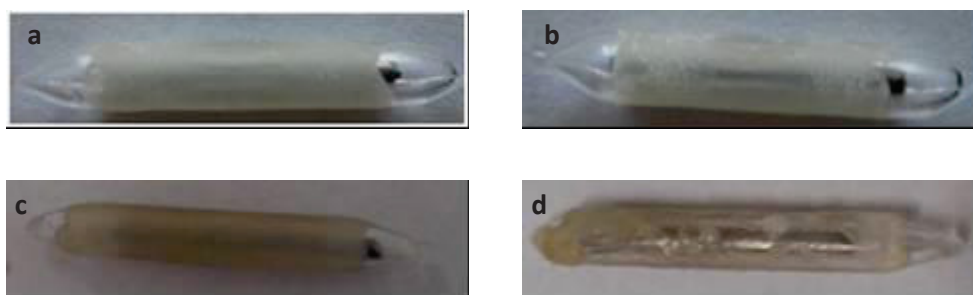
Outra explicação possível pode indicar que durante a fotopolimerização da resina em questão, ocorra o bloqueio dos sítios de sorção da MTK10, com as partículas penetrando na camada do adesivo durante esse tempo. Mesmo apresentando uma superfície homogênea, a aderência da MTK10 pode estar ocorrendo de forma diferenciada em cada barra resultando em quantidades menores de massas aderidas, o que explicaria os resultados obtidos.

5.4.3. Avaliação da estabilidade da barra em solventes

Para verificar a interação entre os solventes e as resinas utilizadas na confecção das barras, foi realizada uma avaliação utilizando diferentes solventes selecionados e uma barra nova de cada uma das resinas epóxi e composta microhíbrida para cada solvente avaliado. A ACN apresentou os melhores resultados em comparação aos demais solventes, etanol, metanol e acetona, contudo também apresentou certo ataque aparente no revestimento. Os demais solventes atacaram a superfície das barras quase que totalmente ou formaram uma camada com coloração esbranquiçada na superfície. Svizero *et al.* (2012) citam testes que foram realizados indicando que misturas de água e etanol (10 %) podem promover o amolecimento da resina sendo mais pronunciado quando em contato com o solvente orgânico puro.

Combinações diferentes de ACN:H₂O foram avaliadas para definir a proporção ideal, sendo que essa avaliação foi repetida da mesma forma por 10 vezes. A Figura 22 apresenta as imagens das barras com revestimento de resina epóxi antes e após o contato com a mistura de ACN:H₂O em duas proporções diferentes.

FIGURA 22 – AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA RESINA COMPOSTA MICROHÍBRIDA EM ACN:H₂O



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) Antes da agitação (25:75); (b) Depois da agitação (25:75); (c) Antes da agitação (30:70); (d) Depois da agitação (30:70). Tempo de agitação: 2 min; (*n*= 10).

A partir da avaliação realizada, foi possível perceber que com o aumento da proporção de ACN, também ocorria um aumento no ataque à superfície da resina composta microhíbrida. Por isso a escolha da proporção de 25 % de ACN e 75 % de água, foi indicada como sendo a ideal, sem provocar maiores alterações na superfície do revestimento.

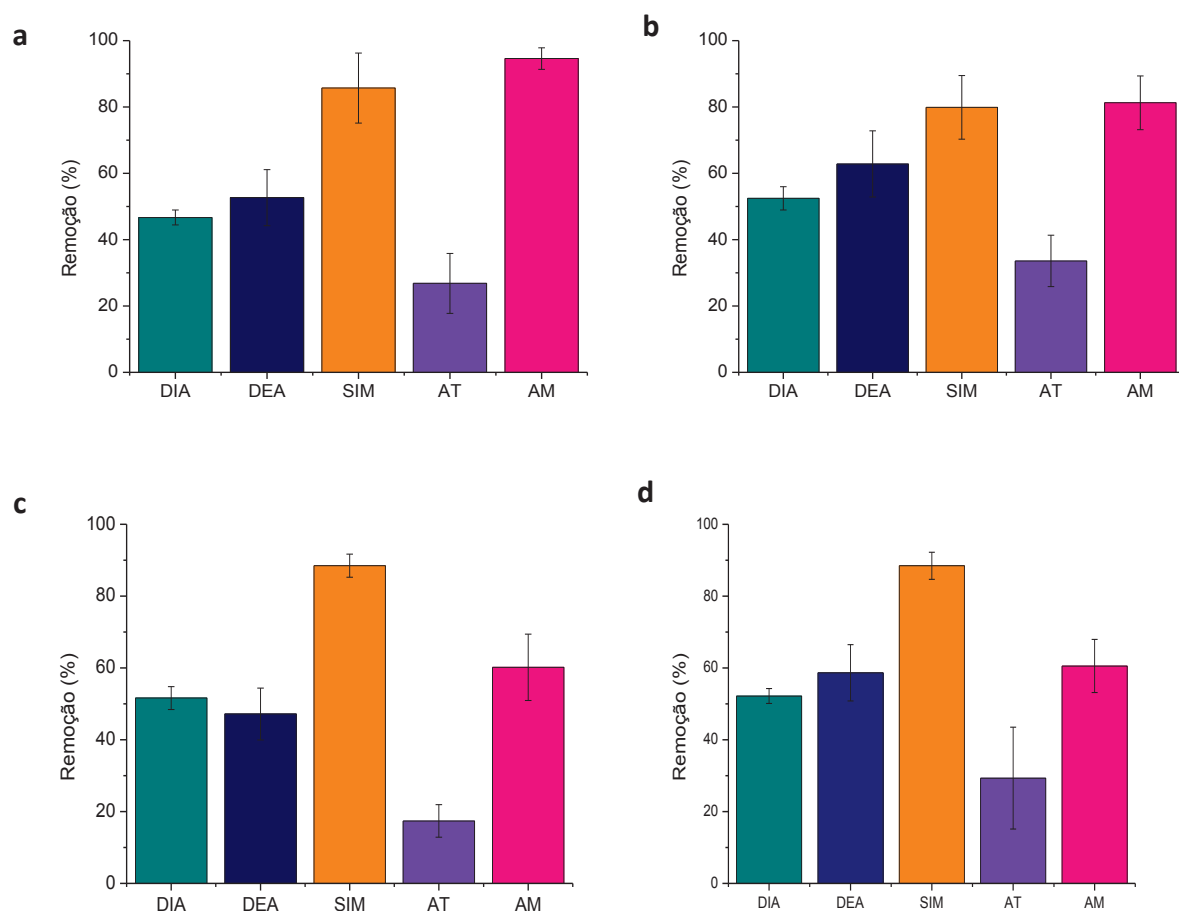
A mesma avaliação foi realizada para as barras confeccionadas com resina epóxi e indicaram que a melhor proporção de ACN:H₂O para os procedimentos posteriores de dessorção seria de 30:70.

A solubilidade das resinas em solventes orgânicos pode ser explicada pela utilização de pH mais baixos ou também pela presença de um meio alcoólico que pode afetar a integridade da superfície das resinas alterando a microdureza e coloração (SVIZERO *et al.*, 2012). Essa solubilidade também pode ser explicada por uma polimerização insuficiente relacionada a maiores distâncias entre a superfície irradiada e o fotopolimerizador, fato esse que pode ter ocorrido durante a confecção das barras, visto que o seu formato dificulta que a luz emitida pelo fotopolimerizador ocorra de maneira uniforme em todo o revestimento (SVIZERO *et al.*, 2012; SIDERIDOU e KARABELA, 2011; DENIS *et al.*, 2012).

Considerando todos os problemas relatados, foi avaliado o emprego de outro tipo de resina epóxi, comercializada pela Loctite, de marca Durepóxi®, conforme explanado no subitem 4.5.2.

5.4.4 Estudo de sorção com as barras de Durepóxi®

Para investigar a repetitividade de sorção, foram realizados experimentos utilizando cinco barras diferentes confeccionadas com C18, HLB, MTK e PAH adicionados na superfície das barras de Durepóxi®. Para essa avaliação, foi utilizada uma solução contendo a mistura dos analitos triazínicos de 100 µg L⁻¹, conforme descrito no subitem 4.6. Os experimentos foram efetuados com $n = 5$, exceto para as barras de MTK ($n = 3$). Os gráficos obtidos a partir dos experimentos realizados com todas as barras são mostrados na Figura 23, e expressam a porcentagem de remoção dos analitos da solução aquosa.

FIGURA 23 – ESTUDO DE SORÇÃO DAS BARRAS DE DUREPÓXI®

FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) C18; (b) HLB; (c) MTK e (d) PAH.

CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,00 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~700 rpm; concentração inicial: 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; $n = 5$.

Os processos de sorção das barras de C18, HLB e PAH ($n = 5$) e da barra MTK ($n = 3$), foram verificados separadamente e estão descritos a seguir.

Para as barras revestidas na superfície com C18, os resultados (Figura 23a) indicaram uma boa repetitividade para os testes realizados utilizando 4 das 5 barras testadas. Os melhores percentuais de remoção foram observados para SIM ($85 \pm 9\%$), DEA ($53 \pm 8\%$) e AM ($95 \pm 3\%$).

Para as barras revestidas com HLB (Figura 23b), os resultados indicaram uma melhor repetitividade para AM e AT em quatro das cinco barras. Os resultados não foram muito satisfatórios para DIA ($52 \pm 4\%$) e AT ($35 \pm 7\%$) quando comparados com a SIM ($80 \pm 9\%$), DEA ($63 \pm 10\%$) e AM ($81 \pm 8\%$). Resultados significativos de sorção utilizando HLB já eram esperados, pois conforme HE *et al.* (2014b) e Dimpe e Nomngongo (2016) relatam, que as melhores recuperações e eficiência na extração

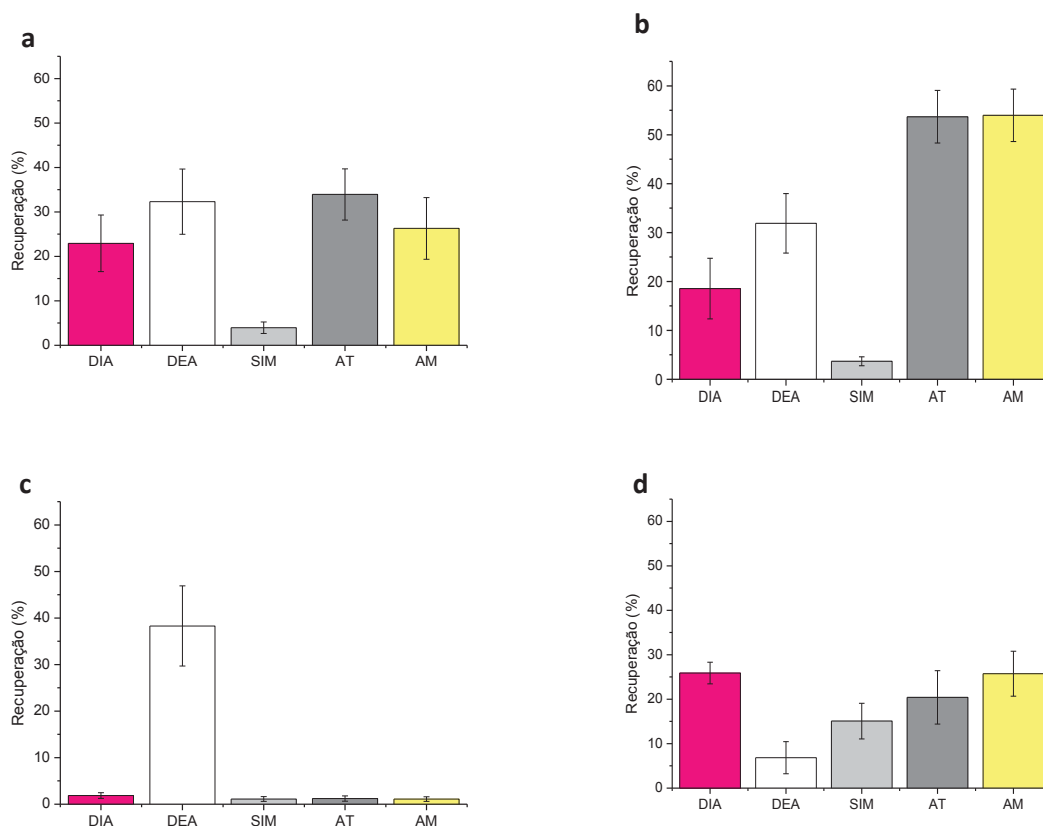
de poluentes emergentes são obtidas utilizando sorventes a base de HLB, considerando a capacidade e possibilidade desse material interagir com compostos de diferentes polaridades em uma ampla faixa de pH.

Quando são comparadas as remoções utilizando a barra de resina epóxi e HLB ($35 \pm 7\%$ a $81 \pm 8\%$), (Figura 23b) e a avaliação realizada em batelada que apresentou valores de remoção entre 87 e 100 % (Figura 19 e Figura 20), observamos uma diminuição da capacidade de sorção da fase sorvente quando adicionada as barras, indicando que possivelmente está ocorrendo a perda das partículas após algumas extrações e dessorções, acarretando em uma diminuição na eficiência da extração.

Os experimentos realizados utilizando as barras confeccionadas com PAH indicaram melhores resultados para SIM ($89 \pm 3\%$), AM ($61 \pm 8\%$), DEA ($59 \pm 8\%$) e DIA ($52 \pm 2\%$), ao passo que para AT foi observado $35 \pm 12\%$.

Os experimentos de sorção realizados com as barras confeccionadas de Durepóxi® e MTK10 sugerem boa repetitividade para todas as barras com remoções de $52 \pm 3\%$ (DIA), $88 \pm 3\%$ (SIM) e $60 \pm 9\%$ (AM). Os resultados obtidos para AT e DEA apresentaram remoções mais baixas, AT ($18 \pm 4\%$) e DEA ($47 \pm 7\%$). A sorção utilizando MTK10 pode ser explicada conforme Ghani *et al.* (2016), que afirmam que a incorporação da montmorilonita na resina epóxi em uma barra de SBSE e para a maioria dos analitos torna-se interessante e vantajoso por aumentar a rugosidade da superfície e assim aumentar a área de extração.

Apesar dos problemas observados de perda de partículas das fases sorventes, as dessorções foram realizadas após cada procedimento de sorção, em um banho ultrassônico por 20 minutos, utilizando 200 μL de ACN, volume que cobria toda a barra. As recuperações foram calculadas em relação à massa do analito sorvido pelas barras de resina epóxi e C18, HLB, MTK10 e PAH. Os resultados são apresentados na Figura 24.

FIGURA 24 – ESTUDO DE DESSORÇÃO DAS BARRAS DE DUREPÓXI®

FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) C18; (b) HLB; (c) MTK e (d) PAH. Condições: volume de ACN: 200 μ L; concentração inicial: 100 μ g L⁻¹.

A dessorção foi realizada conforme descrito no subitem 4.6; entretanto, os valores de recuperação obtidos não foram superiores a 54 %.

As recuperações obtidas a partir das barras de C18 podem ser observadas na Figura 24a, e apresentaram valores entre 4 ± 1 % (SIM) e 34 ± 5 % (AT), com repetitividade relativamente baixa.

As barras de HLB apresentaram os resultados mais interessantes para o processo de dessorção comparando com as demais fases sorventes, com valores entre 4 ± 1 % (SIM) até 54 ± 5 % (AT). Esse fato já era esperado visto que, as resinas poliméricas como etilvinilbenzeno-divinilbenzeno e estireno-divinilbenzeno estão entre as mais utilizadas para pesticidas em água pelo fato de permitirem uma fácil dessorção (WITZENBACHER e JUNKER-BUCHHEIT, 1996; QUINTANA *et al.*, 2001).

Os valores das dessorções para as barras de MTK10 foram muito baixos, apresentando área de pico mais pronunciada somente para DEA (38 ± 8 %), para os demais analitos, os valores não foram superiores a 2 %. Acredita-se que a fase

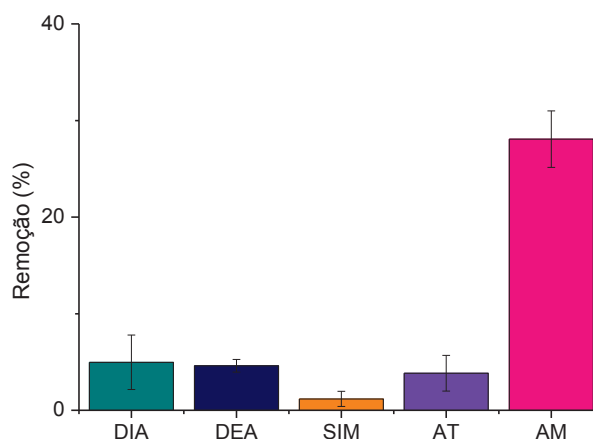
sorvente não ficou fortemente aderida à superfície da barra de Durepóxi®, saindo durante o processo de sorção ou dessorção, o que explicaria os resultados insatisfatórios. Também é possível que tenha ocorrido um processo de sorção e auto-dessorção, e novamente uma sorção e assim sucessivamente, sugerindo possivelmente uma fraca interação entre os analitos avaliados e a barra de MTK10.

As dessorções das barras de PAH indicaram valores recuperações mais próximas entre os analitos, com valores variando de $7 \pm 3 \%$ (DEA) até $26 \pm 3 \%$ (DIA), no entanto ainda baixos e com desvios elevados. Possivelmente as partículas de PAH também tenham sido liberadas durante a extração e/ou dessorção diminuindo a capacidade de interação da barra com os analitos.

Um fato importante a ser considerado é o volume de solvente a ser utilizado na dessorção. Possivelmente seja necessária a utilização de um volume maior de solvente. A otimização do procedimento de dessorção descrito no subitem 4.6 indicou que para melhores resultados talvez fosse necessário utilizar proporções de solvente e água e tempos diferentes para cada barra de Durepóxi® e com a fase extratora, e nesse estudo a dessorção foi realizada da mesma forma para todas as barras.

Cabe ressaltar que havia a dúvida se a própria barra de Durepóxi® poderia sorver os analitos, ou contribuir nesse processo. Assim foi investigado o processo de sorção das barras contendo apenas Durepóxi®, sem a incorporação de fases sorventes conforme já descrito no subitem 4.5.2, e os gráficos obtidos para os experimentos de todas as barras, realizados em triplicata podem ser verificados na Figura 25.

FIGURA 25 – ESTUDO DA SORÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO AS BARRAS DE DUREPÓXI®



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: volume de amostra: 10,0 mL; tempo de agitação: 30 min; velocidade de agitação: ~700 rpm; concentração: 100 µg L⁻¹, *n* = 3.

É possível verificar que a interação entre os analitos e a barra de Durepóxi® se mostrou pouco significativa, não promovendo a sorção dos analitos se comparadas às interações entre as fases sorventes C18, HLB, PAH, MTK10 e os analitos, exceto para o analito AM (Figura 25). Esses resultados indicam que a sorção avaliada nas demais barras ocorre realmente entre as fases sorventes e os analitos. Já os resultados obtidos para AM, possivelmente possuem relação com o log *K*_{OW} (2,62) desse analito que indica uma polaridade menor quando comparada aos demais analitos. Em outro trabalho do grupo de pesquisa (STOSKI *et al.*, 2017) foi observado remoção de analitos com valores de log *K*_{OW} superiores, por barras confeccionadas apenas com Durepóxi®. Na etapa de dessorção das barras de Durepóxi®, não foram observadas áreas de pico para nenhum dos analitos, comprovando que não houve interação entre os analitos e a resina Durepóxi®, ou que as concentrações foram inferiores aos valores de LOQ.

Apesar dos resultados relativamente satisfatórios para as fases sorventes C18, HLB e PAH em termos de sorção e de dessorção dos analitos, e com base nos experimentos efetuados é indicativo que as partículas dos sorventes não possuíam a aderência necessária para propiciar boa confiabilidade nos resultados, sendo facilmente removidas da superfície. Considerando esse fato, avaliações por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para avaliar a superfície das barras.

5.4.4.1 Características das barras de resina epóxi - Durepóxi®

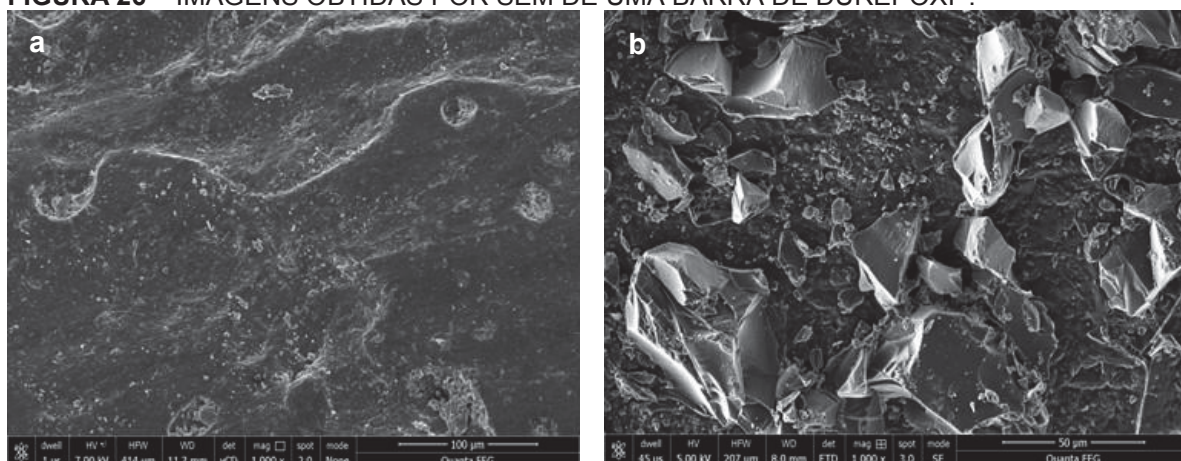
Alguns testes prévios indicaram que essa resina apresentava boa resistência à ACN pura, e por isso foi decidido realizar uma avaliação mais detalhada das características da mesma.

A avaliação da superfície das barras SBSE de Durepóxi® foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com o objetivo de verificar a morfologia da superfície das barras confeccionadas. As imagens foram obtidas para as barras:

- De Durepóxi® já utilizada em várias extrações e mantida imersa em ACN;
- De Durepóxi® ainda não utilizada e sem imersão em ACN;
- De Durepóxi® recoberta com C18, HLB, MTK10 e PAH.

A Figura 26 ilustra as imagens obtidas da barra de Durepóxi® já utilizada em várias extrações e mantida imersa em ACN por 24 horas (Figura 26a), conforme relatado (subitem 4.6) e da barra de Durepóxi® ainda não utilizada e sem imersão em ACN (Figura 26b). As barras de Durepóxi® (Figura 26a) foram mantidas por várias vezes em agitação imersas em ACN por 30 minutos em velocidade de agitação de ~ 700 rpm.

FIGURA 26 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DE UMA BARRA DE DUREPOXI®:



FONTE: do autor (2017).

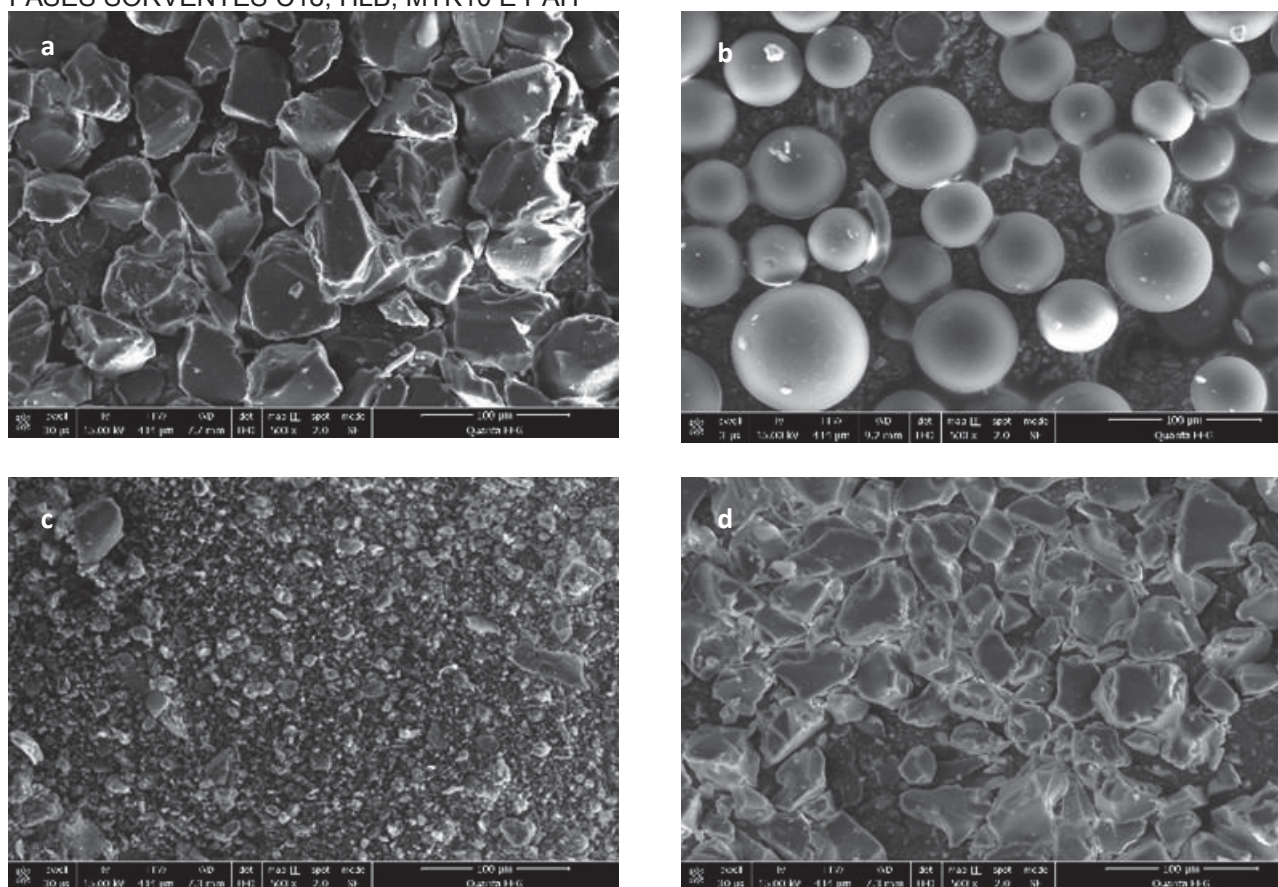
LEGENDA: (a) Durepóxi® usada e mantida imersa em ACN com aumento de 1000X e (b) Durepóxi® sem imersão em ACN e com aumento de 1000X.

Comparando as imagens obtidas para as barras usada e imersa em ACN (Figura 26a) e ter sido utilizada anteriormente e sem imersão em ACN (Figura 26b),

foi possível identificar algumas diferenças na superfície. Na barra apresentada na Figura 26b, observa-se a existência de uma superfície mais rugosa se comparada à barra apresentada na Figura 26a, com certa irregularidade, o que contribui no aumento da área superficial, favorecendo a disponibilidade dos sítios ativos e com isso, favorecendo o processo de sorção dos analitos. Essa diferença entre as barras provavelmente está relacionada ao contato com o solvente, embora, não tenha sido observada nenhuma alteração visualmente perceptível após o contato com ACN.

A Figura 27 ilustra as imagens obtidas das barras de Durepóxi® confeccionadas com as fases C18, HLB, MTK e PAH.

FIGURA 27 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DAS BARRAS CONFECCIONADAS DE DUREPOXI® E AS FASES SORVENTES C18, HLB, MTK10 E PAH



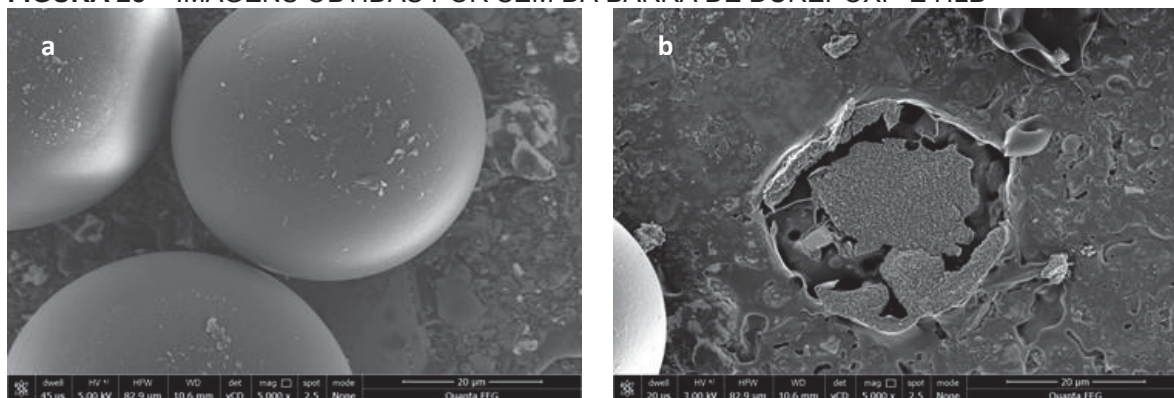
FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) C18, (b) HLB, (c) MTK e (d) PAH com aumento de 500X.

A partir das imagens obtidas da superfície das barras de C18, MTK, HLB e PAH, ilustradas na Figura 27, *a*, *b*, *c* e *d*, respectivamente, é possível observar que uma grande quantidade de partículas dos sorventes ficaram aderidas a superfície da barra de Durepóxi®, entretanto, apenas para as barras de HLB é possível afirmar

facilmente essa aderência a partir do formato das partículas da fase HLB. Contudo, também foi possível verificar a presença de algumas cavidades em toda a extensão da barra de HLB, o que pode ser melhor visualizado nas imagens apresentadas com um aumento de 5000x (Figura 28).

FIGURA 28 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DA BARRA DE DUREPOXI® E HLB



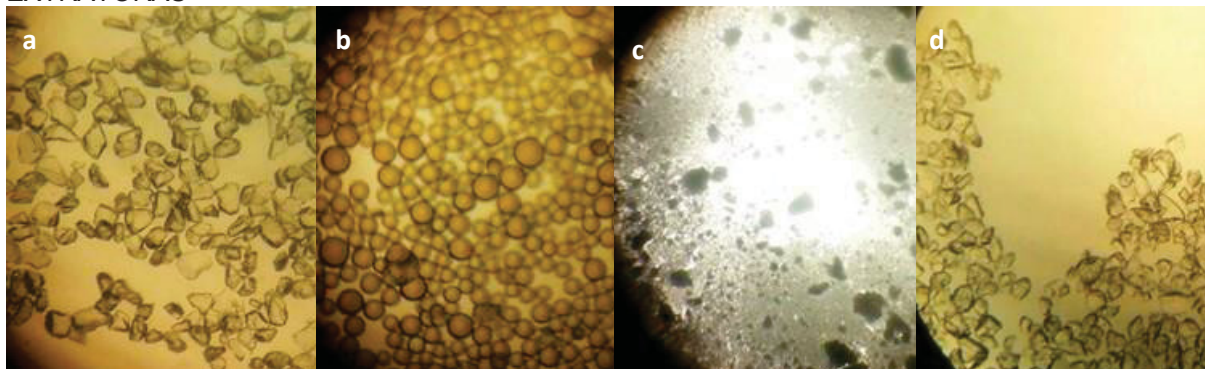
FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) Partícula de HLB (b) Cavidade na barra de HLB com aumento de 5000X.

A cavidade observada na Figura 28b é indicativa de que as partículas de HLB não aderiram fortemente a superfície da barra, sendo provavelmente removidas durante o processo de extração ou de dessorção. Esse fato, possivelmente está relacionado a agitação da barra na solução durante a extração, e também a vibração provocada pelo ultrassom durante a dessorção. Para a barra contendo HLB, isso foi facilmente constatado, devido à forma perfeitamente esférica das partículas, ao contrário dos demais sorventes. Embora não seja possível afirmar, isso sugere que as demais fases sorventes também podem estar sendo removidas da superfície do Durepóxi®.

A partir das imagens das barras C18, HLB, MTK e PAH surgiram dúvidas com relação ao formato das partículas de C18, HLB, MTK e PAH que foram utilizadas para confeccionar as barras e ainda, se essas imagens (Figuras 27 e 28) indicam realmente a aderência dessas partículas às barras. Para tentar sanar essas dúvidas, foram realizadas imagens de suspensões preparadas com os sorventes em um microscópio ótico com aumento de 40X. Essas imagens estão apresentadas na Figura 29.

FIGURA 29 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA DA SUSPENSÃO DAS FASES EXTRATORAS



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) C18; (b) HLB; (c) MTK e (d) PAH com aumento de 40X.

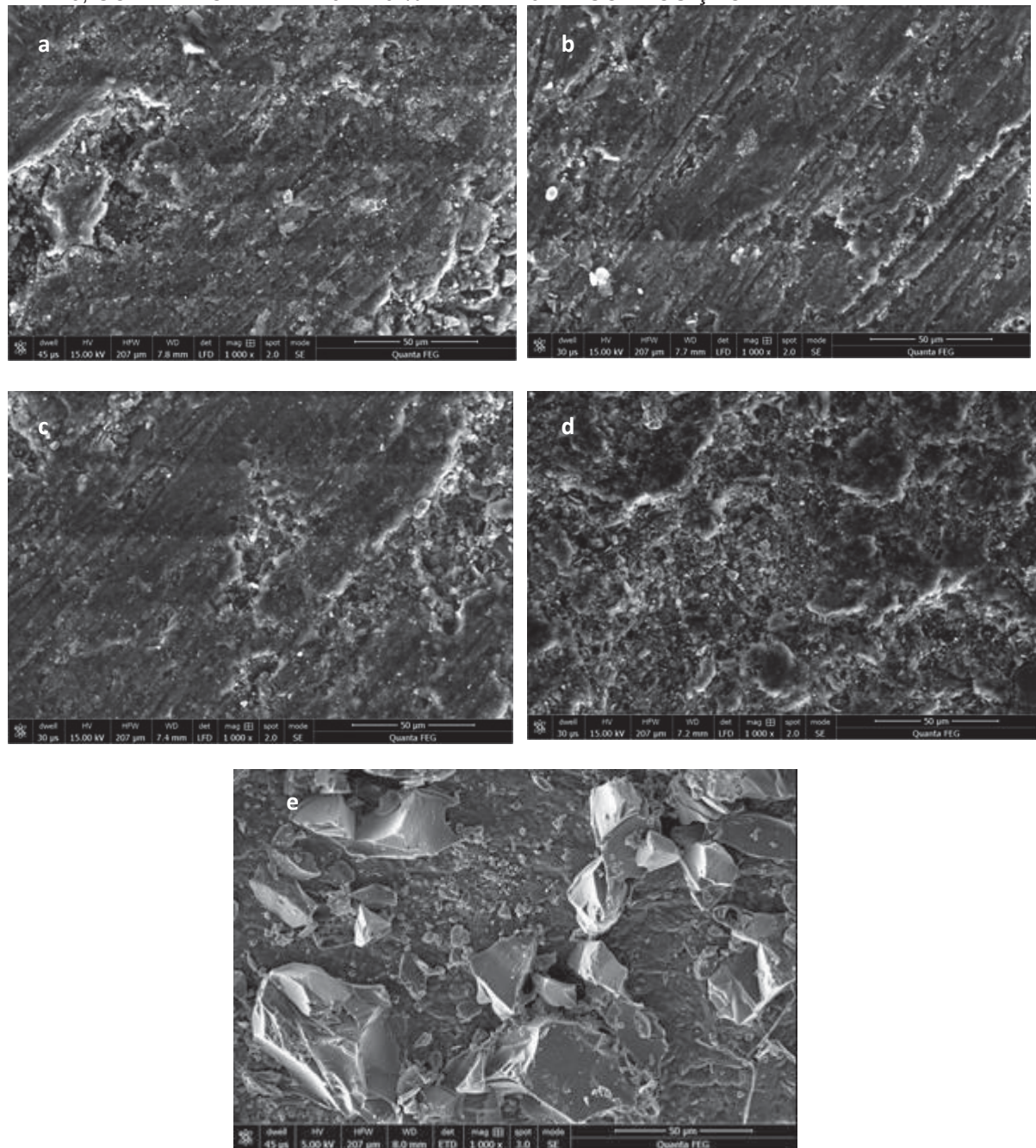
As imagens obtidas confirmam que as partículas esféricas observadas nas Figuras 28a e 29b são realmente partículas de HLB, e que foram aderidas à superfície da barra, quando se compara com a Figura 27b. Já a cavidade observada na Figura 28b, provavelmente continha partículas da fase extratora aderidas e foram removidas durante o processo de sorção ou dessorção. Quanto aos demais sorventes, é possível verificar que as partículas aderidas às barras (Figura 27) e aquelas observadas na Figura 29 apresentam grandes semelhanças no formato, podendo-se inferir que correspondem às respectivas fases.

Outro aspecto importante que deve ser ressaltado é que ao contrário dos sorventes analíticos C18, HLB e PAH que possuem um elevado custo, a confecção das barras de Durepóxi® com adição de MTK10 apresenta-se economicamente viável. Apesar disso, a MTK10 demonstrou os resultados mais insatisfatórios em termos de dessorção, como foi comentado anteriormente. Apesar disso, foram elaboradas barras modificadas de MTK10 com a resina epóxi.

5.4.5 Características das barras modificadas de resina epóxi - Durepóxi® e MTK10

Para tentar sanar a perda de material durante a sorção, novas barras modificadas de Durepóxi® e MTK10 foram confeccionadas. A Figura 30 ilustra as imagens obtidas das barras modificadas de Durepóxi® com proporções de 10, 20, 30 e 40 % de MTK10 e da barra de Durepóxi® sem MTK10.

FIGURA 30 – IMAGENS OBTIDAS POR SEM DAS BARRAS MODIFICADAS DE DUREPÓXI® E MTK10, CONTENDO ENTRE 10 E 40 % DE MTK10 NA COMPOSIÇÃO.



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) DUREPÓXI com aumento de 1000X.

É possível perceber certa similaridade entre as barras modificadas de Durepóxi® e MTK10 com as barras confeccionadas com o MTK10 aderidas apenas na superfície (Figura 27c). Também é possível inferir que o aumento da porcentagem de MTK10 adicionada à resina Durepóxi®, promoveu um aumento na rugosidade superficial (Figura 30a e Figura 30d), fato de extrema importância e que favorece a

interação com os analitos presentes na solução, melhorando assim o potencial de sorção das barras, proporcionando um aumento dos sítios ativos de sorção. Cabe ressaltar que nesse caso as barras foram obtidas com perfis quadrados, visando facilitar o processo de polimento expondo mais sítios de sorção, bem como para facilitar a obtenção das imagens por SEM.

Inicialmente, foram realizados experimentos incorporando e homogeneizando manualmente a MTK10 na mistura das duas partes que compõem a resina Durepóxi®. A resistência mecânica e capacidade de sorção das barras modificadas de Durepóxi® com porcentagens de 10, 20, 30 e 40 % de MTK10 foram avaliadas pelo contato das barras com a solução aquosa contendo os herbicidas triazínicos. A barra com adição de 40 % de MTK10 apresentou baixa resistência mecânica, trincando ou quebrando após ser utilizada poucas vezes. Os melhores resultados de sorção foram observados para as barras com adição de 30 % de MTK10, apresentando também uma boa resistência mecânica, sendo utilizada por mais de 30 vezes sem apresentar alterações aparentes. Os resultados das remoções utilizando as barras modificadas de Durepóxi® e 30 % de MTK10 serão apresentados no próximo item.

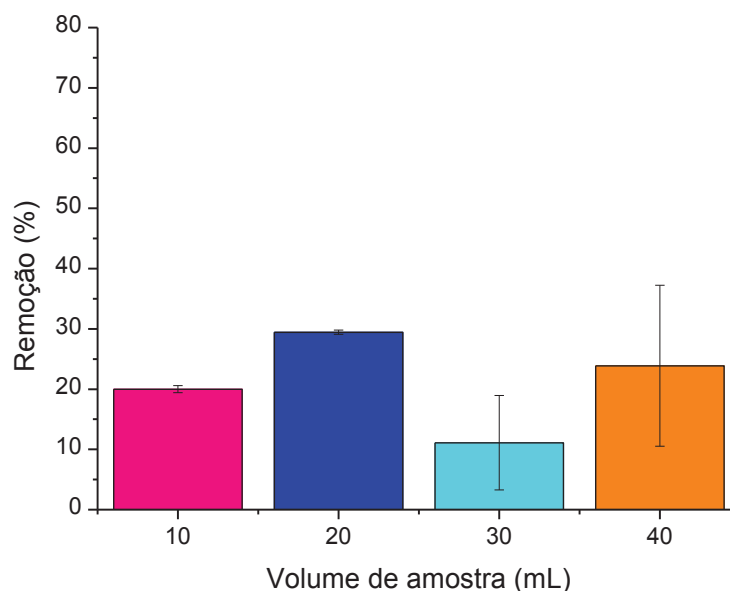
5.4.6 Estudo das variáveis de extração utilizando a barra modificada de Durepóxi® e MTK10 na sorção de AT por espectrofotometria

A fim de verificar as melhores condições de sorção, um experimento foi realizado, sendo utilizada a barra confeccionada com 30% de MTK10 e Durepóxi®, sendo nessa etapa avaliado apenas o herbicida AT. Foi utilizado um volume de 10,0 mL da solução padrão de AT de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, exceto na avaliação do volume. Os experimentos também foram realizados com tempo de extração de 30 min, exceto na avaliação do tempo e com velocidade de agitação baixa e em temperatura ambiente. Nessa fase do trabalho, todo o processo de quantificação foi realizado por espectrofotometria na região do visível em 445 nm. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos subtraindo os sinais das provas em branco.

O volume de amostra foi estudado entre 10,0 e 40,0 mL. Menores volumes não foram investigados devido as dimensões do suporte de PTFE, a barra e frasco de extração não permitirem, e volumes de amostra maiores não foram estudados devido à possibilidade de perdas causadas pela altura do vortex, considerando velocidades de agitação mais altas.

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos para a remoção de AT, em função do volume de amostra.

FIGURA 31 – INFLUÊNCIA DO VOLUME NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



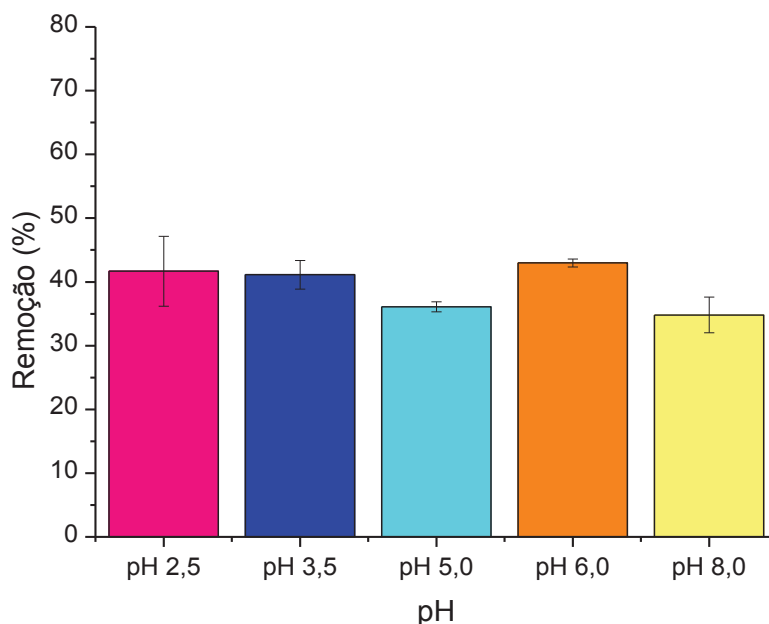
FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de AT de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, velocidade de $\sim 100 \text{ rpm}$, pH 6,0 e 30 minutos de agitação, para $n = 3$.

Com base na Figura 31, os melhores resultados foram observados para o volume de 20,0 mL ($31 \pm 1 \%$). Volumes entre 10 e 100 mL são frequentemente utilizados em SBSE (BRATKOWSKA *et al.*, 2011; YU e HU, 2012; GOMEZ-CABALLERO *et al.*, 2016; APARICIO *et al.*, 2017; STOSKI *et al.*, 2017), provavelmente devido ao transporte de massa se tornar mais fácil; já em volumes maiores de amostra, é observada uma diminuição da quantidade de analito extraído pela fase sorvente e com isso também são requeridos tempos mais longos de extração (CHAVES e QUEIROZ, 2008).

A influência do pH na solução de AT foi avaliada entre 2,5 e 8,0 conforme os resultados apresentados na Figura 32.

FIGURA 32 – INFLUÊNCIA DO pH NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



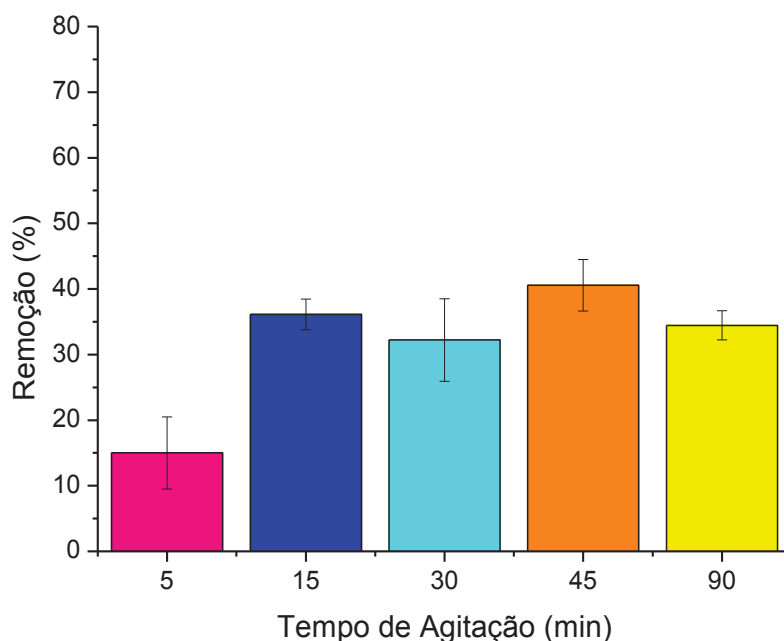
FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de AT de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de amostra de 20,0 mL; velocidade de $\sim 100 \text{ rpm}$ e 30 minutos de agitação, para $n = 3$.

O valor do pH da amostra é um fator importante que pode influenciar a capacidade de retenção dos analitos no sorvente selecionado, no entanto não apresentou influencia significativa para esse estudo visto que os valores estudados apresentaram remoções bem próximas. Apenas para o pH 6,0 o resultado da eficiência de extração apresentou-se levemente mais eficiente, com remoção de AT em solução aquosa de $43 \pm 1 \%$ e também desvio padrão mais baixo, sendo escolhido como um valor ideal de pH. Um comportamento semelhante foi relatado na literatura, no entanto utilizando fases sorventes diferentes (LEI *et al.*, 2017). Quando o pH do meio se encontra próximo a 6,0 ou 7,0, não é favorável à protonação das triazinas, indicando que a AT é sorvida em sua forma neutra por interações hidrofóbicas do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio (DE REZENDE *et al.*, 2011; GHANI *et al.*, 2016; LEI *et al.*, 2017).

Outro parâmetro avaliado foi o tempo de extração. A avaliação foi realizada nos tempos de extração de 5, 15, 30, 45 e 90 minutos. Até este ponto do trabalho, as extrações foram realizadas no tempo de extração de 30 min para todos os experimentos. Os resultados estão apresentados na Figura 33.

FIGURA 33 – INFLUÊNCIA DO TEMPO NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

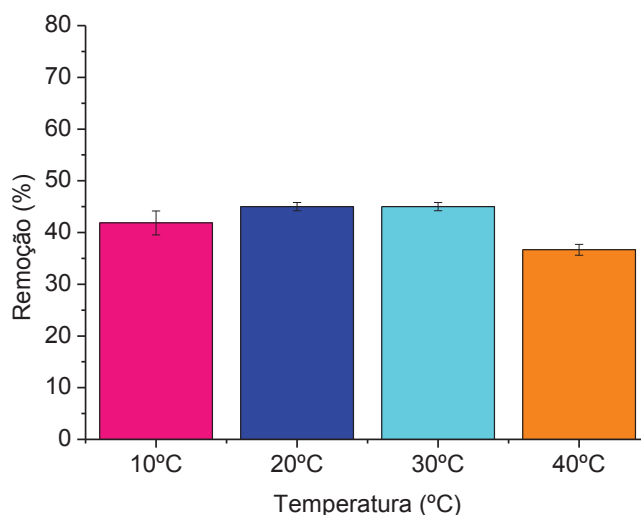
CONDIÇÕES: Concentração de AT de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, volume de amostra de 20,0 mL; pH= 6,0; velocidade de ~ 100 rpm; temperatura ambiente e pH 6,0 para $n = 3$.

O tempo de extração é um dos parâmetros mais críticos na técnica do SBSE, e como pode ser verificado, os resultados para a eficiência de extração da AT após 5 min foram relativamente constantes, apresentando valores bem próximos em tempos de 30 e 90 minutos de extração. Isso poderia estar relacionado à um processo de sorção e auto-dessorção, e novamente uma sorção e assim sucessivamente. Esse comportamento raramente é citado na literatura (BRATKOWSKA *et al.*, 2011; YU e HU, 2012), e pode ser indício de uma fraca interação entre os analitos avaliados e a barra modificada de Durepóxi® e MTK10. Na literatura, em geral são citados tempos de extração mais longos que estão normalmente relacionados ao volume de amostra e a espessura da fase sorvente (RICHTER *et al.*, 2009), embora alguns autores relatam tempos menores de extração de 10 minutos (YU e HU, 2012) e 20 minutos (RICHTER *et al.*, 2009; GHANI *et al.*, 2016). Os melhores resultados obtidos nessa avaliação foram para o tempo de 45 minutos, com porcentagem de remoção de 41 ± 4 %, apesar disso, em virtude da razoável similaridade entre os tempos avaliados, foi adotado o tempo de 15 min, por permitir determinações mais rápidas. Ghani *et al.*,

(2016) também observaram um ligeiro aumento de sorção entre os tempos de extração de 5 e 30 minutos, adotando 20 min como o tempo suficiente.

Foi avaliada também a temperatura da solução durante a extração, nos valores de 10, 20, 30 e 40 °C e os resultados estão apresentados na Figura 34.

FIGURA 34 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

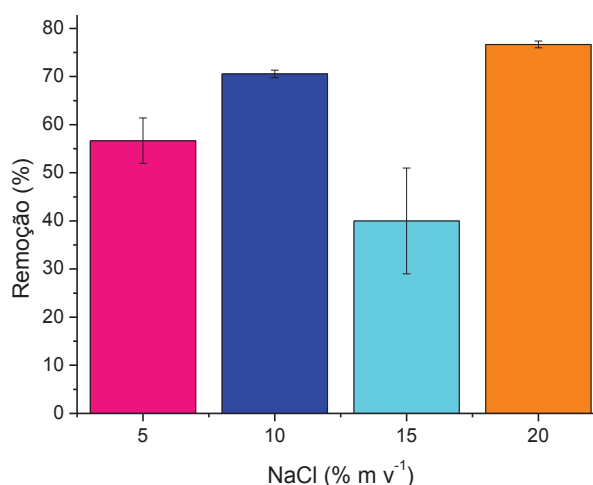
CONDIÇÕES: Concentração de AT de 500 µg L⁻¹, volume de amostra de 20,0 mL, velocidade de ~ 100 rpm; pH 6,0 e tempo de extração de 15 minutos, para $n = 3$.

A temperatura geralmente apresenta influencia na extração dos analitos, considerando que o transporte de massa pode ser acelerado com o aumento da temperatura (HU *et al.*, 2015), proporcionando uma maior solubilidade dos analitos e, consequentemente um aumento na extração, diminuindo dessa forma o tempo necessário para atingir o equilíbrio de partição (CHAVES e QUEIROZ, 2008). No entanto, no presente trabalho o processo provavelmente seja regido por adsorção. Esse efeito antagônico, talvez tenha sido o motivo pelo ligeiro aumento verificado entre 10 °C (38 ± 2 %) e 40 °C (51 ± 1 %) na sorção de AT. Os melhores percentuais de remoção foram observados para as temperaturas de 20 °C e 30 °C, no entanto, temperaturas mais elevadas possivelmente favorecem o desgaste da barra e a liberação de substâncias presentes na composição da resina epóxi. Além disso, temperaturas mais elevadas podem contribuir para um efeito de dilatação, diminuindo a vida útil das barras. Portanto, foi adotada a temperatura de 20 °C nos estudos seguintes.

A velocidade de agitação também foi investigada para AT na faixa de 100 a 1500 rpm. A velocidade de agitação pode acelerar a taxa de transferência de massa, proporcionando uma transferência mais efetiva, em um tempo de equilíbrio menor (Hu *et al.*, 2015). Essa avaliação apresentou melhores resultados para a menor velocidade adotada (100 rpm) com remoções de 59 ± 3 %. Entretanto, resultado semelhante foi observado para a velocidade intermediária de 1000 rpm, no qual o percentual de remoção obtido foi de 54 ± 7 %. As velocidades mais vigorosas poderiam contribuir para uma menor vida útil da barra e instabilidade durante a agitação (APARICIO *et al.*, 2017), embora esse fato não tenha sido observado durante essa avaliação, e foi usado o suporte para evitar o atrito com a superfície do frasco. Em velocidades de agitação mais baixas, o analito permanece na superfície da barra de agitação, e em velocidades mais vigorosas, as moléculas dos analitos que estão na superfície migram para mais próximo da barra de extração, favorecendo o contato com a superfície da barra na fase de extração, fazendo com que esta sorva mais moléculas (CHISVERT *et al.*, 2017). Considerando essas informações, seriam esperados resultados mais eficientes em velocidades de agitação maiores, no entanto verificou-se um comportamento oposto que pode ter relação com a auto-dessorção da AT durante a extração.

A influência da força iônica foi avaliada utilizando NaCl entre 5,0 e 20,0 % (m v^{-1}), sendo os resultados apresentados na Figura 35.

FIGURA 35 – INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA EXTRAÇÃO DE AT UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de AT de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de amostra de 20,0 mL, velocidade de ~ 100 rpm, pH 6,0; temperatura de 20 °C; tempo de extração de 15 minutos, para $n = 3$.

O efeito *salting out* pode ser causado pela adição de sais inorgânicos em uma solução aquosa, favorecendo a diminuição da solubilidade do soluto na solução devido ao aumento da força iônica, facilitando que os analitos migrem da solução para a fase extratora da barra de SBSE.

A maior eficiência de extração foi verificada para a proporção de 20 % (m v⁻¹) de NaCl sendo obtido 78 ± 1 % de remoção de AT. Também foi observado um adequado percentual de remoção, 71 ± 1 %, para 10 % de NaCl, e um resultado anômalo foi observado em 15 % apresentando eficiência muito menor quando comparado com 10 e 20 %. Na literatura a variação da força iônica depende de cada analito, e conforme Caldas *et al.* (2011), aparece mais frequentemente na faixa de 0,5 a 10 %. O efeito da adição de sal é mais pronunciado em relação aos analitos mais polares ($\log K_{ow} < 3$) (NOGUEIRA, 2015) devido à menor solubilidade dos analitos em meio aquoso sob efeito de uma maior força iônica. Devido às dificuldades experimentais de dissolver maiores massas de NaCl, foi adotada a proporção de 10 % (m v⁻¹) de NaCl para dar continuidade no trabalho.

É importante salientar que para a avaliação da influência dos parâmetros na extração da AT, foi utilizada uma única barra, totalizando aproximadamente 80 extrações sem apresentar alteração visível na superfície da barra sortiva, apresentando grande estabilidade mecânica. Além disso, de modo geral as barras compostas demonstraram resultados satisfatórios de sorção, e dessa forma, após essa etapa foi dada sequência no estudo, porém avaliando os demais compostos triazínicos, empregando a técnica de LC-DAD na etapa de quantificação.

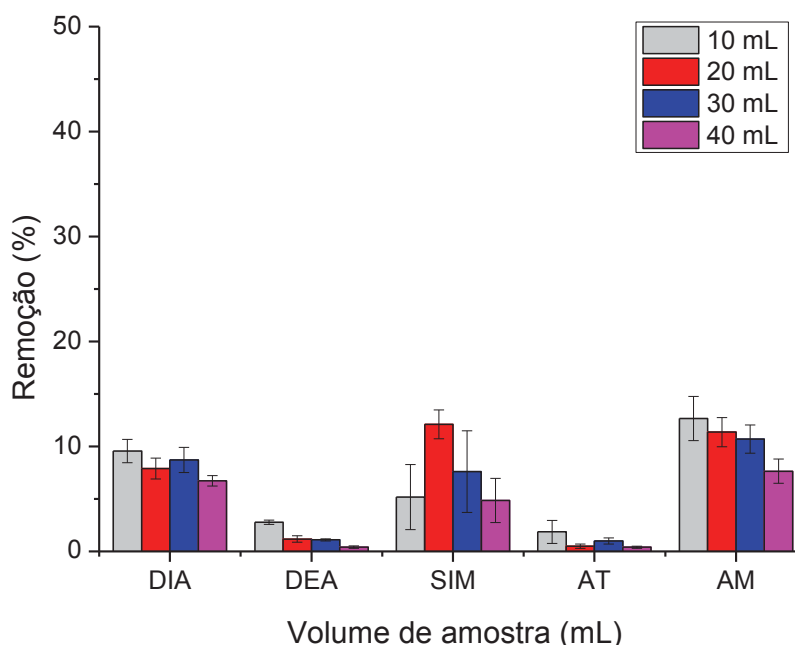
5.4.7 Estudo das variáveis de extração utilizando a barra modificada de Durepóxi® e MTK10 na sorção das triazinas DIA, DEA, SIM, AT e AM por LC-DAD

Um estudo similar foi realizado a fim de verificar as melhores condições experimentais para a extração dos demais analitos triazínicos, selecionados para esse estudo, incluindo a AT. As variáveis tempo, temperatura, velocidade de agitação, força iônica, pH e volume foram novamente avaliadas separadamente e para cada uma das variáveis foi utilizada uma nova barra sortiva. Esse experimento foi realizado em quintuplicata, utilizando 20,0 mL da solução com a mistura dos padrões triazínicos de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, exceto para a avaliação do volume. Os experimentos também foram realizados com tempo de extração de 15 minutos para todos os experimentos exceto

na avaliação do tempo, com velocidade de agitação de 100 rpm e em temperatura de 20 °C. Nessa etapa do estudo, todas as determinações foram efetuadas por LC-DAD em comprimento de onda de 220 nm.

O volume de amostra foi estudado entre 10,0 e 40,0 mL, conforme resultados apresentados na Figura 36. Esses volumes foram adotados de modo a atender as dimensões do suporte de Teflon®, da barra e do frasco de extração. Cabe informar que volumes maiores não foram adotados devido à possibilidade de perdas mecânicas causadas pela altura do vórtex, em velocidades agitação mais altas.

FIGURA 36 – INFLUÊNCIA DO VOLUME DA SOLUÇÃO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

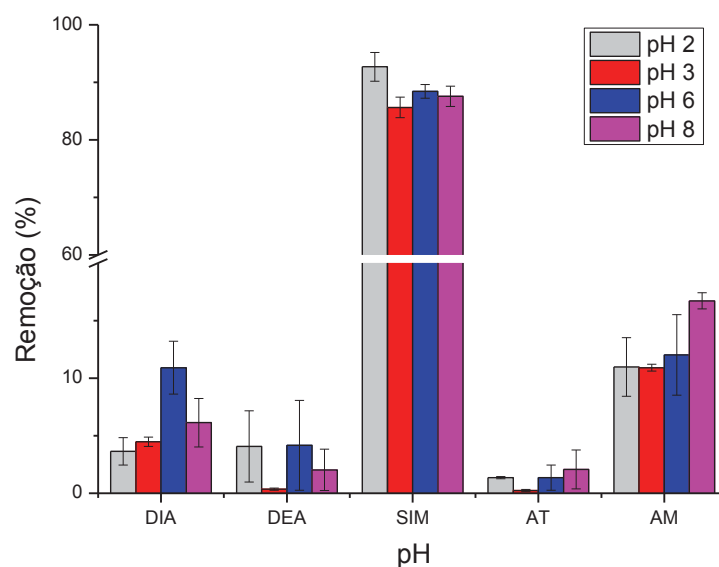
CONDIÇÕES: Concentração de 100 µg L⁻¹, velocidade de ~ 100 rpm, pH 6,0, temperatura de 20 °C e tempo de 15 min, *n* = 5.

De modo geral, o volume de 10,0 mL apresentou os resultados mais satisfatórios, exceto para SIM, e baixos percentuais de remoção foram observados, com os melhores resultados para AM de (13 ± 2%). O volume de 10 mL foi adotado para os demais experimentos. No entanto todas as remoções obtidas foram muito baixas, indicando uma possível competição entre os sítios de sorção da MTK10 presentes na barra de SBSE utilizada. Maiores volumes de amostra também necessitam de tempos maiores de extração e a utilização de volumes menores facilita

o transporte de massa, apresentando melhores resultados (BRATKOWSKA *et al.*, 2011).

Para avaliar o efeito do pH na solução contendo a mistura dos compostos triazínicos, foi realizado um estudo na faixa de pH de 2,0 a 8,0. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 37.

FIGURA 37 – INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de 10,0 mL, velocidade de $\sim 100 \text{ rpm}$, temperatura de 20°C e tempo de 45 min, $n = 5$.

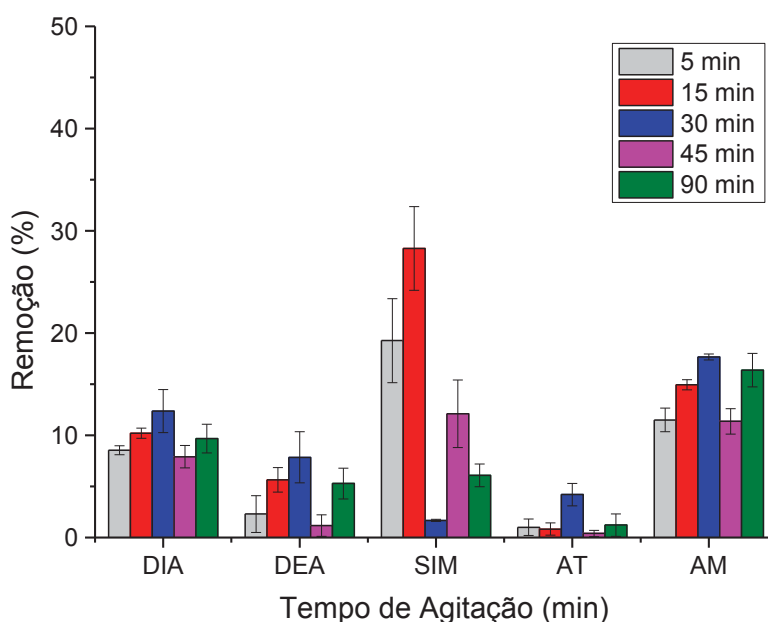
O valor do pH da amostra é um fator importante que pode influenciar a capacidade de retenção dos analitos no sorvente selecionado, no entanto, nesse estudo não apresentou influência significativa para a maioria dos analitos estudados. Entretanto resultados bem diferentes foram observados para SIM, apresentando remoções muito superiores aos demais analitos estudados com $93 \pm 3\%$ de remoção em pH 2,0. Esse resultado pode ser considerado anômalo, considerando que as ligações de hidrogênio que ocorrem entre compostos triazínicos e a MTK10 são favorecidas quando o pH da solução for superior ao pK_a das triazinas que variam de 1,58 (DIA) até 4,10 (AM) (LAIRD *et al.*, 1994).

Apenas para o DIA em pH 6,0 foi observada uma diferença um pouco mais significativa, bem como para AM em pH 8,0, que foi levemente superior aos demais. Os valores indicaram remoções de $11 \pm 2\%$ (DIA) e de $4 \pm 3\%$ (DEA) em pH 6,0, de

$93 \pm 3\%$ (SIM) em pH 2,0 e de $2 \pm 2\%$ (AT) e $17 \pm 1\%$ (AM) em pH 8,0. Quando o pH do meio se encontra próximo a 6,0 ou 7,0, não é favorável à protonação das triazinas, indicando que os átomos de nitrogênio presentes na estrutura das triazinas tendem a formar mais ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas do tipo van der Waals favorecendo a sorção (DE REZENDE *et al.*, 2011; MOAWED e EL-SHAHAT, 2015; GHANI *et al.*, 2016; LEI *et al.*, 2017). Tendo por base os valores apresentados, o pH 6,0 foi adotado como ideal para a mistura dos analitos, considerando que nesse valor não foi constatada influência significativa para a maioria dos analitos estudados.

Outro parâmetro avaliado foi o tempo de extração. A avaliação foi realizada para os tempos de 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos. Os resultados estão apresentados na Figura 38.

FIGURA 38 – INFLUÊNCIA DO TEMPO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

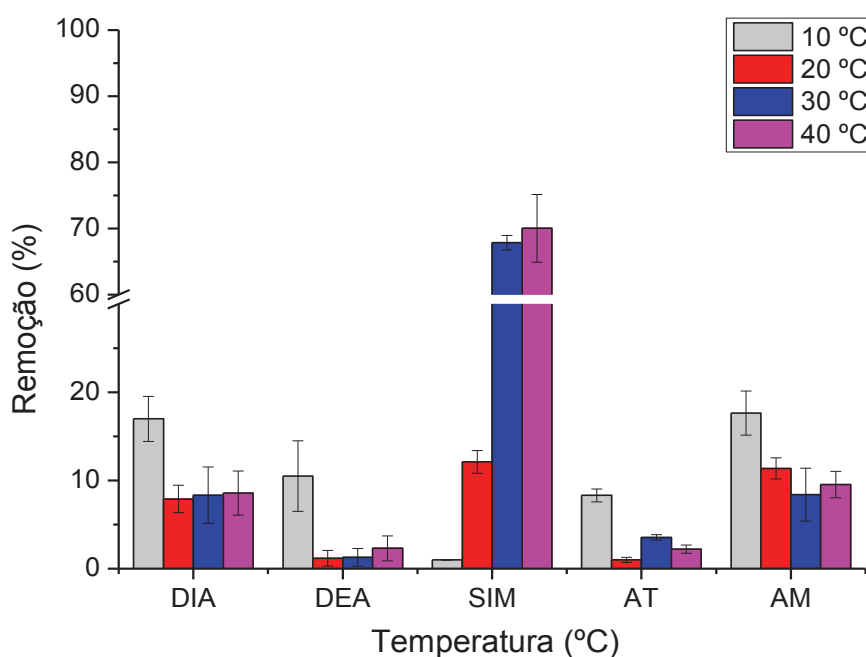
CONDIÇÕES: Concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de 10,0 mL, velocidade de $\sim 100 \text{ rpm}$, pH 6,0, temperatura de 20°C , $n = 5$.

O tempo de extração é um dos parâmetros mais críticos na técnica do SBSE e de uma forma geral, as técnicas de microextração como a SBSE são consideradas não exaustivas, e quando o equilíbrio for estabelecido, a quantidade máxima de analitos terá sido extraída (LANÇAS, 2009).

De acordo com os resultados obtidos, a eficiência de extração dos compostos avaliados apresentou o mesmo comportamento já relatado para o estudo realizado para AT, indicando um processo auto-dessorção. Como também já foi mencionado, esse comportamento raramente é citado na literatura (BRATKOWSKA *et al.*, 2011; YU e HU, 2012), no entanto esse sugere uma fraca interação entre os analitos avaliados e a barra modificada de Durepóxi® e MTK10. Melhores resultados foram obtidos para a maioria dos analitos em 30 minutos de extração, com porcentagem de remoção de $12 \pm 2\%$ (DIA), $8 \pm 2\%$ (DEA), $4 \pm 3\%$ (AT) e de $18 \pm 1\%$ (AM). Já para SIM, o melhor percentual de remoção foi obtido para o tempo de extração de 15 minutos ($28 \pm 4\%$). Também foi possível verificar que as remoções foram muito baixas, indicando uma possível competição dos analitos pelos sítios ativos de sorção da MTK10 presentes na barra, indicando que a massa de MTK10 pode não ter sido suficiente para extrair todos os analitos presentes na solução.

Foi avaliada também a temperatura da solução durante a extração. As temperaturas testadas foram 10, 20, 30 e 40 °C e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 39.

FIGURA 39 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



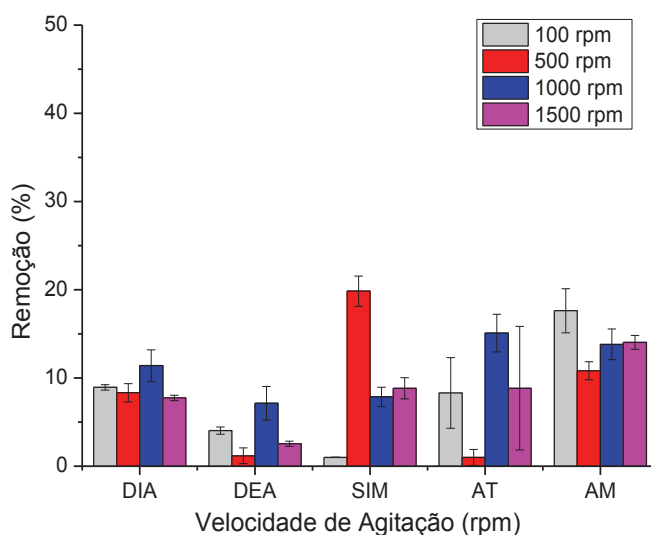
FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de 10,0 mL, velocidade de $\sim 100 \text{ rpm}$, pH 6,0 e tempo de 30 min, $n = 5$.

Embora a temperatura também apresente influência na extração dos analitos, não é um parâmetro usualmente estudado em SBSE. Geralmente as extrações são conduzidas em temperatura ambiente e aceleram o processo de transporte de massa (HU *et al.*, 2015). Nos estudos realizados para esse parâmetro, apenas para SIM 30 °C ($68 \pm 1\%$) e 40 °C ($74 \pm 20\%$) foram observadas remoções mais significativas. Para as demais temperaturas não foram observados valores maiores que 20 %. Para DIA ($17 \pm 3\%$), DEA ($11 \pm 4\%$) e AM ($18 \pm 3\%$) os melhores resultados de remoção foram obtidos na temperatura de 10 °C, exceto para a AT ($17 \pm 10\%$) obtido na temperatura de 30 °C. O uso de temperaturas mais altas fica dependente do objetivo do estudo, considerando um rendimento máximo, a temperatura ambiente é mais indicada, no entanto também é necessário um tempo maior de extração, e temperaturas mais altas favorecem tempos menores de extração (CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2014). Porém temperaturas maiores podem também provocar um desgaste maior e mais rápido nas barras de extração por isso não são indicadas.

O efeito da velocidade de agitação foi investigado na faixa de velocidade de 100-1500 rpm, sendo os resultados apresentados na Figura 40.

FIGURA 40 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

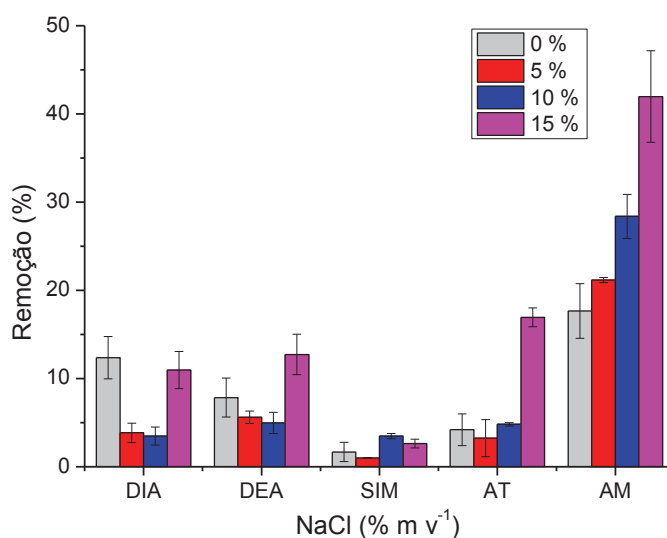
CONDIÇÕES: Concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de 10,0 mL, pH 6,0, temperatura de 20 °C e tempo de 30 min, $n = 5$.

Como observado na Figura 40, com o aumento da velocidade de agitação de 100 para 500 rpm, a eficiência na extração dos analitos sofreu uma certa redução para

os analitos DIA, DEA e AT, fato que também foi observado no aumento de 1000 para 1500 rpm. Esse comportamento só não foi observado para a SIM e AT. Esse fato também já foi relatado anteriormente para AT avaliada por espectrofotometria com remoção diminuindo de 60 % (100 rpm) para 6 % (500 rpm). Porém na presente avaliação realizada por LC-DAD, os maiores percentuais de remoção, DIA ($12 \pm 4\%$), AM ($16 \pm 3\%$) e DEA ($7 \pm 6\%$) indicaram que a velocidade de ~ 1000 rpm foi a melhor. Entretanto, resultados semelhantes foram observados para a velocidade de ~ 100 rpm para DIA, DEA e AM. Para SIM, o melhor resultado foi obtido para a velocidade de agitação de ~ 500 rpm, e para AT, as porcentagens de remoção foram muito baixas, apresentando valores que não ultrapassaram $3 \pm 2\%$ na velocidade de ~ 1000 rpm, bem diferente dos resultados obtidos quando a AT foi avaliada separadamente, chegando a valores próximos a 60 % de remoção para a velocidade de ~ 100 rpm. Considerando as informações relatadas, velocidades de agitação mais elevadas apresentaram uma maior eficiência. Também foi verificado um comportamento indicativo de auto-dessorção, já relatado para o estudo realizado somente com a AT.

A influência da força iônica foi avaliada utilizando NaCl entre 5,0 e 20,0 % (m v^{-1}), e também foi comparada a uma amostra na ausência de NaCl. Os resultados estão apresentados na Figura 41.

FIGURA 41 – INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA NA EXTRAÇÃO DE DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO UMA BARRA DE SBSE MODIFICADA DE DUREPÓXI® E 30 % DE MTK10.



FONTE: do autor (2017).

CONDIÇÕES: Concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, volume de 10,0 mL, velocidade de ~ 1000 rpm, pH 6,0, temperatura de 20°C e tempo de 30 min, $n = 5$.

Para DEA ($13 \pm 2\%$), AT ($20 \pm 3\%$) e AM ($46 \pm 5\%$) as maiores eficiências de extração foram obtidas para 15 % ($m\ v^{-1}$) de NaCl. Já para SIM ($11 \pm 9\%$) a proporção de 10 % ($m\ v^{-1}$) de NaCl foi considerada a ideal. Para a DIA os melhores resultados de remoção foram constatados sem adição de NaCl. Os resultados estão de acordo com o que já foi relatado na literatura, indicando que a variação da força iônica é dependente das características de cada analito (CALDAS *et al.* 2011). O efeito da força iônica é mais pronunciado quando o sal está em contato com analitos mais polares ($\log K_{ow} < 3$) (NOGUEIRA, 2015) devido à menor solubilidade em meio aquoso sob efeito de uma maior força iônica como pode ser verificado nos valores de remoção para AM.

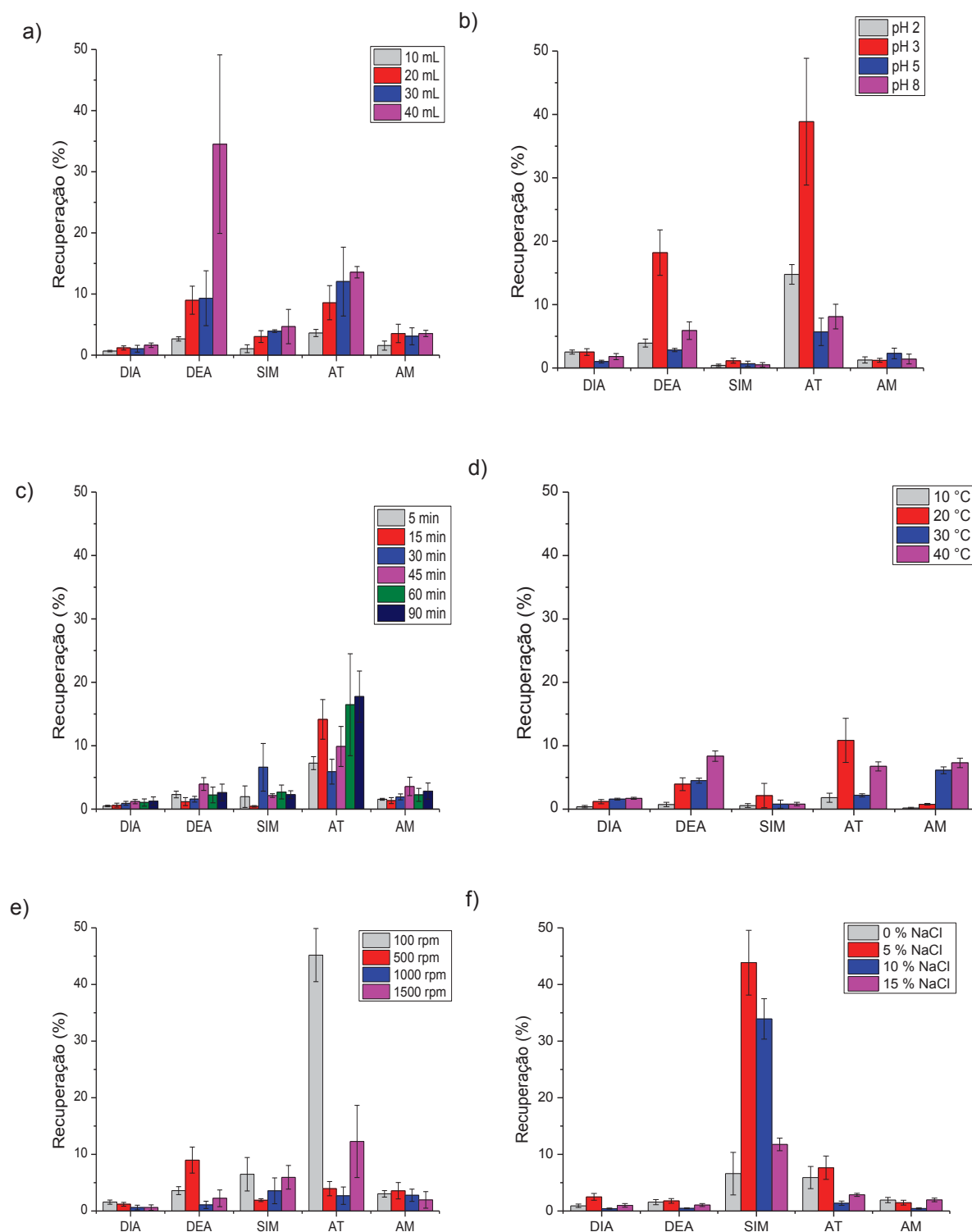
Após cada procedimento de sorção, foram realizadas as dessorções em um banho ultrassônico. Os resultados estão apresentados no subitem 5.5.

5.5 DESSORÇÃO DAS TRIAZINAS SORVIDAS PELA BARRA DE SBSE MODIFICADA POR DUREPÓXI® COM 30% DE MTK10

Para o estudo de dessorção utilizando um banho de ultrassom, os solventes metanol, acetona, acetonitrila e acetato de etila foram utilizados com o objetivo de verificar qual seria mais adequado, visando alterar a polaridade do meio. Entre os solventes avaliados, a ACN apresentou a melhor interação, sem provocar alterações visíveis na superfície da barra. As condições adotadas para a dessorção foram o emprego de banho ultrassônico por 20 minutos, e 200 μ L de ACN.

As recuperações foram calculadas considerando a massa do analito sorvida pelas barras modificadas de resina Durepóxi e MTK10, e os resultados estão apresentados na Figura 42.

FIGURA 42 – RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS DIA, DEA, SIM, AT E AM UTILIZANDO ACN EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE SORÇÃO.



FONTE: do autor (2017).

LEGENDA: (a) volume de solução; (b) pH; (c) tempo; (d) temperatura; (e) velocidade de agitação e (f) força iônica.

Levando em consideração as massas sorvidas com base nos resultados apresentados nas Figuras 36 a 41, pode-se constatar que para a maior parte dos procedimentos de dessorção os resultados não foram satisfatórios, com percentuais de remoção relativamente baixos. As maiores recuperações obtidas indicaram valores de $3 \pm 1\%$ para DIA, de $36 \pm 15\%$ para DEA e de $7 \pm 1\%$ para AM.

Conforme observado, a maior parte das dessorções não foi considerada eficiente, nas condições de realização desse estudo, necessitando provavelmente de um estudo mais detalhado dos parâmetros adotados, como por exemplo, volume de solvente e tempo de dessorção, tempo de ultrassom e número de etapas de dessorção.

Cabe salientar que a escolha do solvente de eluição em extrações como a SBSE, segue os critérios adotados usualmente em LC, tendo por base a polaridade do solvente a ser utilizado e do analito a ser extraído. Além disso, a ACN está entre os solventes mais empregados para a separação dos herbicidas triazínicos, juntamente com o metanol.

A MTK10 apresenta uma considerável afinidade química com os analitos avaliados, apresentando boas características de sorção com AT e as demais triazinas avaliadas, conforme já relatado por Abate e Masini (2005), Zarpon *et al.* (2006) e De Rezende *et al.* (2013), e observado entre as Figuras 34 e 39. Essa sorção é reversível por dessorção utilizando ACN, por exemplo, apresentando recuperações muito satisfatórias conforme relata Zarpon *et al.* (2006) e De Rezende *et al.* (2013). Entretanto, para esse trabalho não foram obtidas recuperações satisfatórias, o que pode ser devido à ineficácia das condições de dessorção, ou talvez possa ter ocorrido uma sorção irreversível dos analitos para o interior das barras, impedindo um efetivo processo de dessorção.

Apesar dos resultados obtidos na sorção e posterior dessorção em ACN não terem sido satisfatórios, ainda assim, a proposta do emprego da barra de SBSE no presente estudo, indicou que em algumas das situações avaliadas seria possível obter concentrações superiores aos valores da concentração sorvida. Na Tabela 7 são apresentadas algumas dessas situações para cada um dos analitos investigados em uma dada condição.

Tabela 7 – Dados obtidos para recuperação de DIA, DEA, SIM, AT E AM

Analito	Massa sorvida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação ($\mu\text{g L}^{-1}$)
DIA	42,9	29,2
DEA	26,4	14,0
SIMAZINA	57,3	82,2
ATRAZINA	8,40	30,3
AMETRINA	65,5	38,7

Os valores de recuperação podem ser considerados baixos quando comparados àqueles apresentados na literatura utilizando a mesma técnica, porém, deve-se considerar que a proposta de confecção das barras, que consistiu em adicionar a fase extratora durante a confecção, nunca havia sido estudada considerando a resina empregada a base de Durepóxi® e associada a MTK10. Além disso, deve-se considerar que a SBSE é uma técnica em microescala na qual a extração não é exaustiva, e assim, uma quantidade dos analitos permanece na solução. Também, o mecanismo de extração é baseado na sorção, até que o equilíbrio seja atingido, uma certa quantidade do analito é extraída. Após o equilíbrio ser atingido, não é possível extrair mais os analitos presentes na matriz. Dessa forma, é possível explicar as baixas recuperações obtidas.

Embora as concentrações dessorvidas tenham valores muito baixos, além de não apresentarem repetitividade para nenhum dos analitos avaliados, comprovando que a interação entre a resina Durepóxi® e os analitos não foram suficientes. Em processos adsorptivos é comum que os analitos presentes em uma matriz entrem em competição pelos sítios de sorção, esse fato poderia explicar as baixas recuperações obtidas para as extrações utilizando as barras confeccionados com a resina Durepóxi®, o que proporcionou a baixa eficiência na extração dos analitos avaliados.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O estudo realizado apresenta uma das novas tendências em química analítica com a miniaturização de técnicas de extração e o desenvolvimento de novos materiais poliméricos para o emprego em barras de agitação para extração sortiva (SBSE).

Algumas dificuldades foram observadas durante a utilização das barras de resina epóxi e odontológica, como a baixa resistência mecânica após o contato com os solventes (ACN e metanol) na dessorção, provocando uma solubilidade das resinas, além disso, o contato com o fundo do frasco de extração que provavelmente auxiliava no amolecimento da resina e degradação do material, impossibilitando sua aplicação. Para tentar minimizar as dificuldades apresentadas acima, um molde em Teflon® foi desenvolvido para a confecção das novas barras. Também foi proposto e confeccionado em PTFE um suporte de agitação utilizado para acomodar as barras durante a extração. Esse suporte demonstrou características adequadas, propiciando uma agitação não turbulenta, mesmo em velocidades de agitação mais elevadas como 1500 rpm. Quando colocada sobre o suporte, a superfície da barra fica em contato com a solução aquosa em toda a sua extensão, possibilitando uma extração mais expressiva dos analitos.

A partir dos resultados apresentados, foi possível constatar que as barras confeccionadas com resina Durepóxi®, e MTK10 apresentaram uma elevada resistência mecânica e química quando colocadas em contato com os solventes orgânicos, indicando capacidade de reutilização com resina por várias vezes sem causar alterações aparentes. Além de permitir uma grande facilidade para moldagem, antes do processo de cura, essa resina permitiu a fixação de solventes adequados em termos de interação com compostos triazínicos. As avaliações indicaram a eficiência dessas fases sorventes na extração de triazinas. No entanto, na etapa de dessorção foram constatados valores muito baixos para os analitos avaliados. A verificação morfológica da superfície das barras realizada por SEM indicou que as partículas desses solventes não possuíram uma agregação adequada à resina, sendo facilmente removidas. Isso possivelmente esteja relacionado aos baixos resultados de dessorção observados, bem como na falta de repetitividade entre os experimentos.

Ao contrário dos solventes analíticos C18, HLB e PAH que possuem um custo bem elevado, a confecção de barras modificadas de Durepóxi® com adição de 30 % de MTK10 apresenta-se economicamente viável. Além disso, comparadas as barras

sortivas disponíveis comercialmente, que possuem um custo elevado, as barras confeccionadas com Durepóxi® e MTK10 possuem uma grande vantagem considerando o baixo custo de produção, além de permitir a confecção de várias barras em série, e facilitar os procedimentos de rotina. Outro ponto positivo é a grande estabilidade mecânica do material durante os procedimentos de sorção e dessorção em ACN, sendo que uma das barras foi utilizada por pelo menos 80 vezes.

Um dos problemas apresentados pela utilização das barras modificadas de Durepóxi e MTK10 foram os baixos valores obtidos na etapa de sorção. Essa limitação pode estar relacionada ao fato de que pode estar acontecendo uma auto-dessorção, diminuindo dessa forma os percentuais de sorção e consequentemente as recuperações. Apesar disso, e mesmo com as baixas dessorções que foram observadas, em algumas condições foi possível atingir concentrações mais elevadas do que a inicial.

Com os fatos apresentados nesse estudo, é possível concluir que o sistema de extração proposto que consistiu no suporte de PTFE e barra de extração não apresentaram comportamento turbulento durante a agitação, mesmo em longos períodos de tempo e velocidades de agitação mais rápidas. As barras modificadas de Durepóxi e MTK10 apresentaram características robustas, o que permitiria o emprego de uma mesma barrapelo menos 80 vezes. No entanto, de modo geral, as remoções e recuperações dos analitos empregados nesse estudo não foram consideradas satisfatórias.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J.C. Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe(III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite. **J. Agric. Food Chem.**, 53: 1612-1619, 2005.
- AMADORI, M.F.; CORDEIRO, G.A.; REBOUÇAS, C.C.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; GRASSI, M.T.; ABATE, G. Extraction Method for the Determination of Atrazine, Deethylatrazine and Deisopropylatrazine in Agricultural Soils using Factorial Design. **J. Braz. Chem. Soc.**, 24: 483-491, 2013.
- AMARAL, B., ARAUJO, J. A., PERALTA-ZAMORA, P. G., NAGATA, N. Simultaneous determination of atrazine and metabolites (DIA and DEA) in natural water by multivariate electronic spectroscopy. **Microchem. J.**, 117: 262 – 267, 2014.
- ANDRADE-EIROA, A. et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). **Trends Anal. Chem.** 80: 641-654, 2016a.
- ANDRADE-EIROA, A. et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part II). **Trends Anal. Chem.** 80: 655-667, 2016b.
- ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends Anal. Chem.**, 23: 10–11, 2004.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, de 25 de julho de 2017.
- APARICIO, I.; MARTÍN, J.; SANTOS, J.L.; MALVAR, J.L.; ALONSO, E. Stir bar sorptive extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of polar and non-polar emerging and priority pollutants in environmental waters. **J. Chromatog. A**, 1500: 43-52, 2017.
- ASSOUMANI, A.; MARGOUM, C.; CHATAING, S.; GUILLEMAIN, C.; COQUERY, M. Use of passive stir bar sorptive extraction as a simple integrative sampling technique of pesticides in freshwaters: Determination of sampling rates and lag-phases. **J. Chromatog. A.**, 1333: 1-8, 2014.
- BALTUSSEN, E.; SANDRA, P.; DAVID, F.; CRAMERS, C.A.; Stir bar extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. **J. Microcol. Sep.**, 11: 737-47, 1999.
- BATTISTA, M.; DI CORCIA, A.; MARCHETTI, M. Extraction and isolation of triazine herbicides from water and vegetables by a double trap tandem system. **Anal. Chem.**, 61: 935-939, 1989.

BARLETTA, J.Y.; GOMES, P.C.F.L.; SANTOS-NETO, I.J.; LANÇAS, F.M. Development of a new stir bar sorptive extraction coating and its application for the determination of six pesticides in sugarcane juice. **J. Sep. Sci.**, 34: 1317–1325, 2011.

BENVENUTO, F.; MARIN, J. M.; SANCHEZ, J. V.; CANOBBIO, S.; MEZZANOTTE, V.; HERNÁNDEZ, F. Simultaneous determination of triazines and their main transformation products in surface and urban wastewater by ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, 397: 2791-2805, 2010.

BICCHI, C; CORDERO, C; LIBERTO, E.; RUBIOLO, P; SGORBINI, B; DAVID, F.; SANDRA, P.; Dual-phase twistors: A new approach to headspace sorptive extraction and stir bar sorptive extraction. **J. Chromatog. A**, 1094: 9-16, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Brasília, DF, 2011.

BRATKOWSKA, D.; MARCÉ, R.M.; CORMACK, P.A.G.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples. **Anal. Chim. Acta**, 706: 135-142, 2011.

BUSZEWSKI, B.; SZULTKA, M. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, 42: 198-213, 2012.

CACHO, J. I.; CAMPILLO, P. V.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Stir bar extraction with EG-Silicone coating for bisphenols determination in personal care products by GC-MS. **J. Pharm. Biomed. Analysis**, 78-79, 255-260, 2013.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E.G.; PRESTES, O.D.; MARTINS, M.L.; ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Quim. Nova**, 34: 9, 1604-1617, 2011.

CAMINO-SÁNCHEZ, F.J.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; CANTARENO-MALAGÓN, S. VÍLCHEZ, J.L. Validation of a method for the analysis of 77 priority persistent organic pollutants in river water by stir bar sorptive extraction in compliance with the European Water Framework Directive. **Talanta**, 89: 322-334, 2012.

CAMINO-SÁNCHEZ, F.J.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; SANTOS-FANDILA, A.; VÍLCHEZ, J.L. Stir bar sorptive extraction: Recent applications, limitations and future trends. **Talanta**, 130: 338-399, 2014.

CAPPELINI, L. T. D.; CORDEIRO, D.; BRONDI, S. H. G.; PRIETO, K. R.; VIEIRA, E. M. Development of methodology for determination of pesticides residue in water by SPE/HPLC/DAD. **Environ. Technol.**, 33: 2299-2304, 2012.

CARMO, D.A.; CARMO, A.P.B.; PIRES, J.M.B.; OLIVEIRA, J.L.M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambi-Água**, 1: 133-143, 2013.

CCANCCAPA, A.; MASIÁ, A.; NOVARRO-ORTEGA, A.; PICÓ, Y, BARCELÓ, D. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environ. Pollut.** 211: 414-424, 2016.

CHARY, N.S.; HERRERA, S.; GÓMEZ, M.J.; FERNANDEZ-ALBA, A.R. Parts per trillion level determination of endocrine-disrupting chlorinated compounds in river water and wastewater effluent by stir-bar-sorptive extraction followed by gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, 404: 1993-2006, 2012.

CHAVES, A.R.; QUEIROZ, M.E.C. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluídos biológicos. **Quím. Nova**, 31: 1814-1819, 2008.

CHISVERT, A.; BENEDÉ, J.L.; ANDERSON, J.L.; PIERSON, S.A. Introducing a new and rapidmicroextraction approach based on magnetic ionic liquids: Stir bar dispersive liquid microextraction. **Anal. Chim. Acta**, 983, 130-140, 2017.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: LTC, 2, 1970.

DENIS, A.B.; PLEPIS, A.M.G.; MARTINS, V.C.A.; PEREIRA, J.C.; PRAKKI, A. Propoerties of experimental resins based on synthesized propoxylated bis-GMA with different propionaldehyde ratios. **Mater. Res.**, 15: 397-402, 2012.

DE REZENDE, E.I.P.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; ABATE, G. Estudo de Sorção de Herbicidas pelos Argilominerais Vermiculita e Montmorilonita. **Quim. Nova**, 34: 21-27, 2011.

DE REZENDE, E.I.P.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; JARDIM, W.F.; VIDAL, C.; ABATE, G. Sorption and Preconcentration of the Herbicides Atrazine, Simazine, and Ametryne on Montmorillonite. **Anal. Letters**, 46: 439-451, 2013.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **Trends Anal. Chem.**, 82: 199-207, 2016.

DIONÍSIO, A. G. G., BATISTÃO, M. B.; SANTOS, V. B.; ICERI, T. M., CASSIANO, N. M.; CASS, Q. B. Novas Tendências em Preparo de Amostras para Cromatografia Líquida. **Sci. Chromatog.**, 2: 19-29, 2010.

DJOZAN, D.; FARAJZADEH, M.A.; SOROURADDIN, S.M.; BAHERI, T.; NOROUZI, J. Inside-Needle Extraction Method Based on Molecularly Imprinted Polymer for Solid-Phase Dynamic Extraction and Preconcentration of Triazine Herbicides Followed by GC–FID Determination. **Chromatog.** 75: 139-148, 2012.

DOS SANTOS NETO, A.J.; SIQUEIRA, M.E.P.B. Análise de Praguicidas Organofosforados em Água por Extração em Fase Sólida (SPE) Utilizando Discos

C18 e Cromatografia em Fase Gasosa: Avaliação da Contaminação do Reservatório de Furnas (MG-Brasil). **Quim. Nova**, 28: 747-750, 2005.

DOS ANJOS, V.E.; ROHWEDDER J.R.; CADORE, S.; ABATE, G.; GRASSI, M.T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. **Appl. Clay Sci.**, 99: 289-296, 2014.

DOTTO, G.L., VIEIRA, M.L.G., GONÇALVES, J.O., PINTO, L.A.A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Quím. Nova**, 34: 1193-1199, 2011.

DUAN, C.; SHEN, Z.; WU, D.; GUAN. Recent developments in solid-phase microextraction for on-site sampling and sample preparation. **Trends Anal. Chem.**, 30: 1568-1574, 2011.

FRANC, C.; DAVID, F.; DE REVEL, G. Multi-residue off-flavour profiling in wine using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, 1216: 3318-3327, 2009.

FREITAS, A.B.D.A.; GOMES, H.R.; GUIMARÃES, F.B.R.; MARINHO, V.A.; BARROS, L.M. Influência do tipo de aparelho fotopolimerizador na absorção de água por restaurações de resina composta. **Rev. Inst. Ciênc Saúde**, 26: 65-69, 2008.

FROIS, S.R.; GRASSI, M.T.; DE CAMPOS, M.S.; ABATE, G. Determination of Cr(VI) in water samples by ICP-OES after separation of Cr(III) by montmorillonite. **Anal. Methods**, 4: 4389-4394, 2011.

GARDI, I.; NIR, S.; MISHAEL, Y.G. Filtration of triazine herbicides by polymer-clay sorbents: Coupling an experimental mechanistic approach with empirical modeling. **Water Res.**, 70: 64-73, 2015.

GHANI, M.; SARAJI, M.; MAYA, F.; CERDÀ, V. Automated multisyringe stir bar sorptive extraction using robust montmorillonite/ epoxy-coated stir bars. **J. Chromatogr. A**, 1445: 10-18, 2016.

GILART, N.; MIRALLES, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Novel coatings for stir bar sorptive extraction to determine pharmaceuticals and personal care products in environmental Waters by liquid chromatography and tandem mass spectrometry, **Anal. Chim. Acta**, 774, 51-60, 2013.

GILART, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N.; New coatings for stir-bar sorptive extraction of polar emerging contaminants. **Trends Anal. Chem.**, 54: 11-23, 2014.

GIORDANO, A.; RICHTER, P.; AHUMADA, I. Determination of pesticides in river water using rotating disk sorptive extraction and gás chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, 85: 2425-2429, 2011.

GOMEZ-CABALLERO, A.; DIAZ-DIAZ, G.; BENGOETXEA, O.; QUINTELA, A.; UNCETA, N.; GOICOLEA, M.A.; BARRIO, R.J. Water compatible stir bar devices imprinted with underivatisated glyphosate for selective sample clean-up. **J. Chromatogr. A**, 1451: 23-32, 2016.

HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Recent developments in stir bar sorptive extraction. **Anal Bioanal Chem**, 406: 2001-2026, 2014a.

HE, Z.; WANG, P.; LIU, D.; ZHOU, Z. Hydrophilic–lipophilic balanced magnetic nanoparticles: Preparation and application in magnetic solid-phase extraction of organochlorine pesticides and triazine herbicides in environmental water samples. **Talanta**, 127: 1-8, 2014b.

HENNION, M.C. Solid-phase extraction: method developmente, sorbents, and coupling with liquid chromatograph. **J. Chromatogr. A**, 856: 3-54, 1999.

HU, C.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. A sol-gel polydimethylsiloxane/polythiophene coated stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples. **J. Chromatogr. A**, 1275: 25-31, 2013.

HU, C.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Simultaneous determination of polar and apolar compounds in environmental samples by a polyaniline/hydroxyl multi-walled carbon nanotubes composite-coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, 1394: 36-45, 2015.

HUANG, S.; STANTON, J. S.; LIN, Y.; YOKLEY, R. A. Analytical method for the determination of atrazine and its dealkylated chlorotriazine metabolites in water using SPE sample preparation and GC-MSD analysis. **J. Agric. Food Chem.**, 51: 7252-7258, 2003.

HUANG, Z.; LEE, H.K.; Materials-based approaches to minimizing solvent usage in analytical sample preparation. **Trends Anal. Chem.**, 39: 228-244, 2012.

HUCK, C.W.; BONN, G.K.; Review recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. **J. Chromatogr. A**, 885: 51-71, 2000.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos** - DOQ-CGCRE-008, revisão 05, 2016.

JAIN, A.; VERMA, K.K. Recent advances in applications of single-drop microextraction: A review. **Anal. Chim. Acta**, 706: 37–65, 2011.

JARDIM, I.C.S.F.; Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatog**, 2: 13-25, 2010.

KATAOKA, H. New trends in sample preparation for clinical and pharmaceutical analysis. **TrAC Trends in Anal. Chem.**, 22, 232–244, 2003.

KESARI, R.; GUPTA, V. K. A simple method for the spectrophotometric determination of atrazine using p- aminoacetophenone and its application in environment and biological samples. **Talanta**, 47: 1085 -1092, 1998.

KERMANI, F.R.; PAWLISZYN, J. Sorbent Coated Glass Wool Fabric as a Thin Film Microextraction Device. **Anal. Chem.**, 84: 8990–8995, 2012.

KOMATSU, D.; OTAGURO, H.; RUVOLO FILHO, A.C. Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila montmorilonita/ LLDPE e com hexaniobato de Potássio/ LLDPE: Caracterização das propriedades mecânicas e de transporte. **Polim.**, 24: 37-44, 2014.

KHEZELI, T.; DANESHFAR, A. Development os dispersive micro-solid phase extraction based on micro and nano sorbents. **Trends Anal. Chem.**, 89: 99-118, 2017.

LAIRD, D. A.; YEN, P. Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINHELMER, T. R.; DOWDY, R. H. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environ. Sci. Technol.**, 28: 1054-1061, 1994.

LANÇAS, F. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? **Scientia Chromatogr.**, 1: 35 – 61, 2009.

LEI, Y.; CHEN, B.; YOU, L.; HE, M.; HU, B. Polydimethylsiloxane/ MIL-100(Fe) coated stir bar sorptive extraction high performance liquid chromatography for the determination of triazines in environmental water samples. **Talanta**, 175: 158-167, 2017.

LIN, S.; GAN, N.; ZHANG, J.; QIAO, L.; CHEN, Y.; CAO, Y. Aptamer-functionalized stir bar sorptive extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for selective enrichment and determination of polychlorinated biphenyls in fish samples. **Talanta**, 149: 266-274, 2016.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. Determination of some organic contaminants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, 100: 38-44, 2012.

MARSOL-VALL, A.; BALCELLS, M.; ERAS, J.; CANELA-GARAYOA, R. **Food Chem.**, 239: 119-125, 2018.

MARTINS, M.L.; PRIMEL, E.G.; CALDAS, S.S.; PRESTES, O.D.; ADAIME, M.B.; ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersive (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatogr.**, 4, 35-51, 2012.

MCLAUGHLIN, R. A.; JOHNSON, B. S. Optimizing recoveries of two chlorotriazine herbicide metabolites and 11 pesticides from aqueous samples using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, 790: 161-167, 1997.

MELO, L.P.; NOGUEIRA, A.M.; LANÇAS, F.M.; QUEIROZ, M.E.C. Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples. **Anal. Chim. Acta**, 633: 57-64, 2009.

MITRA, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc. Publication, Hoboken, New Jersey, vol. 162, 2003.

MOAWED, E.A.; ABULKIBASH, A.B.; EL-SHAHAT, M.F., Synthesis of tannic acid azo polyurethane sorbent and its application for extraction and determination of atrazine and prometryn pesticides in foods and water samples. **Env. Nan. Monit. Manag.**, 3: 61-66, 2015.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza – Ceará, 2014.

NENG, N.R.; PINTO, M.L.; PIRES, J.; MARCOS, P.M.; NOGUEIRA, J.M.F. Development, optimisation and application of polyurethane foams as new polymeric phases for stir bar sorptive extraction. **J. Chromatogr. A**, 1171: 8-14, 2007.

NENG, N. R.; MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P.; NOGUEIRA, J. M. F.; Powdered Activated Carbons as Effective Phases for Bar Sorptive Micro-Extraction (BSμE) to monitor levels of triazinic herbicides in environmental water samples. **Talanta**, 83, 1643-1649, 2011.

NERÍN, C.; SALAFRANCA, J.; AZNAR, M.; BATLLE, R. Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes. **Anal. Bioanal. Chem.**, 393: 809–833, 2009.

NOGUEIRA, A.M. **Desenvolvimento, avaliação e aplicações de novas fases para extração por sorção em barra de agitação (SBSE)**. 2007. 118f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

NOGUEIRA, J.M.F. Extração Sortiva em Barra de Agitação (SBSE): uma metodologia inovadora para microextração estática. **Sci. Chromatogr.**, 4: 259-269, 2012.

NOGUEIRA, J.M.F. Microextração adsortiva em barra (BAμE): Um conceito analítico inovador para microextração estática. **Sci. Chromatogr.**, 4: 275-283, 2013.

NOGUEIRA, J.M.F. Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly. **Trends Anal. Chem.**, 71: 214-223, 2015.

OLIVEIRA, A.R.M., MAGALHÃES, I.R.S.; SANTANA, F.J.M.; BONATO, P.S. Microextração em fase líquido (LPME): Fundamentos da técnica e aplicações de fármacos em fluídos biológicos. **Quim. Nova**, 31: 637-644, 2008.

PAIVA, L. B. de, MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V. "Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização". **Cerâmica**, 54, 213-226, 2008.

PAN, J.; ZHANG, C.; ZHANG, Z.; LI, G. Review of online coupling of sample preparation techniques with liquid chromatography. **Anal. Chim. Acta**, 815: 1-15, 2014.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid-phase extraction and highperformance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. **J. Chromatogr. A**, 869: 463- 469, 2000.

PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Quím. Nova**. 31, 3, 562-568, 2008.

PORTUGAL, F.C.M.; PINTO, M.L.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F. Potencialities of polyurethane foams for trace level analysis of triazinic metabolites in water matrices by stir bar sorptive extraction metabolits in water matrices by stir bar sorptive extraction. **J. Chromatogr. A**, 1217: 3707-3710, 2010.

PRIETO, A., BASAURI, O.; RODIL, R.; USOBIAGA, A.; FERNANDEZ, L.A.; ETXEBARRIA, N.; ZULOAGA, O. Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potencial solutions. **J. Chromatogr. A**, 1217: 2642-2666, 2010.

QUEIROZ, M.E.C. Extração sortiva em barra de agitação (SBSE): Fundamentos teóricos e fases seletivas. **Sci. Chromatogr.**, 1: 21-29, 2009.

QUINTANA, J., MARTÍ, I.; VENTURA, F. Monitoring of pesticides in drinking water and relates waters in NE Spain with a multiresidue SPE-CG-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results. **J. Chromatogr. A**, 938: 3-13, 2001.

RAMOS, L. Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques. **J. Cromatogr. A**, 1221: 84-98, 2012.

RICHTER, Carlos, A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2009. p. 67-82.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de Herbicidas**.5 ed. Londrina: Grafmarke, 2005.

ROLDÁN-PIJUÁN, M., LUCENA, R., CÁRDENAS, S., VALCÁRCEL, M., KABIR, A., FURTON, K.G. Stir fabric phase sorptive extraction for the determination of triazine herbicides in environmental waters by liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, 1376: 35-45, 2015.

RYKOWSKA, I.; WASIAK, W.; Advances in Stir Bar Sorptive Extraction Coating: A Review. **Acta Chromatogr.**, 25: 27-46, 2013.

SAMANIDOU, V.F.; KARAGEORGOU, E.G. Carbon nanotubes in sample preparation. **Curr. Org. Chem.**, 16: 1645-1669, 2012.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; TADEO, J.L. **Determination of Pesticides in Soil. Citado em Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples.** Editado por José L. Tadeo, CRC Press, 2008.

SANCHEZ-ORTEGA, A.; UNCETA, N.; GOMEZ-CABALLERO, A.; SAMPEDRO, M. C.; AKESOLO, A.; GOICOLEA, M. A.; BARRIO, R. Sensitive Determination of Trizazines in Underground Waters Using Stir Bar Sorptive Extraction Directly Coupled to Automated Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, 641, 110-116, 2009.

SCHELLIN, M. P.; BAUER, C.; POPP, P. High performance liquid chromatography tandemmass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: Acomparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phaseextraction. **J. Chromatogr. A**, 1216: 5800-5806, 2009.

SHAH, J.; JAN, M. R.; ARA, B. Spectrophotometric method for determination of atrazine and its applications to commercial formulations and real samples. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, 88: 1077-1085, 2008.

SHAH, J.; JAN, M. R.; ARA, B.; MOHAMMAD, M. Extractive spectrophotometric method for determination of metribuzin herbicide and application of factorial design in optimization of various factors. **J. Hazard. Mater.**, 164: 918-922, 2009.

SHAH, J.; JAN, M. R.; ARA, B. Determination of ametryn in sugarcane and ametrynatrazine herbicide formulations using spectrophotometric method. **Environ. Monit. Assess**, 184: 3463-3468, 2012.

SHAKERIAN, F.; KIM, K.H.; KWON, E.; SZULEJKO, J.E. KUMAR, P.; DADFARNIA, S.; SHABANI, M.H. Advanced polymeric materials: Syntesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. **Trends Anal. Chem.**, 83: 55-69, 2016.

SHATTAR, S.F.A.; ZAKARIA, N.A.; FOO, K.Y.; Utilization of montmorillonite as a refining solution for the treatment of ametryn, a second generation of pesticide. **J. Environ. Chem. Engineer.**, 5: 3235-3242, 2017.

SIDERIDOU, I.D.; KARABELA, M.M. Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. **Dental Mater.**, 23:1003-1010, 2011.

SINHA, S. N.; RAO, M.V.V.; VASUREV, K.; ODETOKUN, M. A Liquid Chromatography Mass Spectrometry-based Method to Measure Organophosphorous Insecticide, Herbicide and Non-Organophosphorous Pesticide in Grape and Apple Samples. **Food Control**, 25: 636-646, 2012.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. "Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais", **Rev. eletrônica de mat. process.**, 3, 1-11, 2008.

SILVA, T.S.; RAZABONI, B.F.S.; ABATE, G. Estudo para a determinação de herbicidas da classe das triazinas por extração no ponto nuvem (CPE). **Sci. Chromatogr.**, 6: 175-185, 2014.

SISMOTTO, M.; PASCHOAL, J.A.R.; REYES, F.G.R. Aspectos analíticos e regulatórios na determinação de resíduos de macrolídeos em alimentos de origem animal por cromatografia líquida associada à espectrometria de massas. **Quim. Nova**, 36: 449-461, 2013.

SOUZA, T.S.; ZANIN, H.G.; PETERLEVITZ, A.; BARANAUSKAS, V.; SILVA, G.A.; REIS, C.; REIS, E.L.; TEÓFILO, R.F. MCR-ALS Aplicado no monitoramento quantitativo do processo de eletrodegradação da atrazina usando espectros UV: resultados comparativos com HPLC-DAD como um método de referência. **Quim. Nova**, 39: 137-145, 2016.

STOSKI, J.; LEITE, N.F.; PAIXÃO, R.E.; ABATE, G. Epoxy resin as a new alternative sorbent phase for stir bar sorptive extraction for the determination of triclosan and methyl-triclosan. **J. Environ. Sci. Health A**, 52, 1133-1140, 2017.

SVIZERO, N.R.; ALONSO, R.C.B.; WANG, L.; PALMA-DIBB, R.G.; ATTA, M.T.; D'ALPINO, P.H.P. Kinetic of water diffusion and color stability of a resin composite as a function of the curing tip distance. **Mat. Res.**, 14: 603-610, 2012.

TAMRAKAR, U.; MATHEW, S. B.; GUPTA, V. K.; PILLAI, A. K. Determination of atrazine in environmental and biological samples using solid phase extraction na spectrophotometry. **J. Anal. Chem.**, 64: 386-389, 2009.

TIWARI, N.; ASTHANA, A.; UPADHYAY, K.A sensitive spectrophotometric determination of atrazine in micellar medium and its application in environmental samples. **Res. Chem. Intermed.**, 39: 2867-2879, 2013.

THIEBAULT, T.; GUÉGAN, R.; BOUSSAFIR, M.; Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. **J.Coll. Interf. Sci.**, 453: 1-8, 2015.

TÖLGYESSY, P.; VRANA, B.; KRASCSENITS, Z. Development of a screening method for the analysis of organic pollutants in water using dual stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas. **Talanta**, 87: 152-160, 2011.

TORRE-ROCHE, R.J.; LEE, W.Y.; CAMPOS-DIAZ, S. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States / Mexico border region. **J. Hazard Mater**, 163: 946-958, 2009.

VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Quim. Nova**, São Paulo, 23: 523-30, 2000.

VIDAL, R.A.; MEROTTO JR, A. **Herbicidologia**. 1 ed. UFRGS, Porto Alegre, RS, 2001.

VONBERG, D.; VANDERBORGHT, J.; CREMER, N.; PÜTZ, T.; HERBST, M.; VEREECKEN, H. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. **Water Res.**, 50: 294-306, 2014.

VRANA, B.; KOMANCOVÁ, L.; SOBOTKA, J. Calibration of a passive sampler based on stir bar sorptive extraction for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. **Talanta**, 152: 90-97, 2016.

ZARPON, L.; ABATE, G.; SANTOS, L.B.O.; MASINI, J.C. Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine. **Anal. Chim. Acta**, 579: 81-87, 2006.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace Solid-Phase Microextraction. **Anal. Chem.**, 65, 1843–1852, 1993.

ZHANG, G.; PAN, J. Simultaneous spectrophotometric determination of atrazine and cyanazine by chemometric methods. **Spectrochim. Acta A**, 78: 238-242, 2011.

ZHONG, C.; HE, M.; LIAO, H.; CHEN, B.; WANG, C.; HU, B. Polydimethylsiloxane/covalent triazine frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental water samples. **J. Chromatogr. A**, 1441, 8-15, 2016.

ZHOU, Q.; WANG, XIAO, J.; WANG, J.; LIU, G.; SHI, Q.; GUO, G. Comparison of the enrichment efficiency of multiwalled carbon nanotubes, C18 Silica, and activated carbon as the adsorbents for the solid phase extraction of atrazine and simazine in water samples. **Microchim. Acta**, 152: 215-224, 2006.

ZOU, N.; YUAN, C.; LIU, S.; HAN, Y.; LI, Y.; ZHANG, J.; XU, X.; LI, X.; PAN, C. Coupling of multi-walled carbon nanotubes/polydimethylsiloxane coated stir bar sorptive extraction with pulse glow discharge-ion mobility spectrometry for analysis of triazine herbicides in water and soil samples. **J. Chromatogr. A**, 1457: 14-21, 2016.

ZUIN, V. G.; SCHELLIN, M.; MONTERO, L.; YARIWAKE, J. H.; AUGUSTO, F.; POPP, P. Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction as enrichment techniques for the determination of pesticide and benzo[a]pyrene residues in Brazilian sugarcane juice. **J. Chromatogr. A**, 1114: 180-187, 2006.

YU, C.H.; HU, B. Novel combined stir bar sorptive extraction coupled with ultrasonic assisted extraction for the determination of brominated flame retardants in environmental samples using high performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, 1160: 71-80, 2007.

YU, C.H.; HU, B. Sol-gel polydimethylsiloxane/poly(vinylalcohol)-coated stir bar sorptive extraction of organophosphorus pesticides in honey and their determination by large volume injection GC. **J. Sep. Sci.**, 32: 147-153, 2009.

YU, C.; HU, B. C18-coated stir bar sorptive extraction combined with high performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for the analysis of sulfonamides in milk and milk powder. **Talanta**, 90: 77-84, 2012.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Chemistry of intercalation and modification of surfaces of layered compounds. **Metals Mat. Proc.**, 17, 261-274, 2005.

WITZENBACHER, M.; JUNKER-BUCHHEIT, A. Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction na high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, 737: 74-79, 1996.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Atrazine and Its Metabolites in Drinking-water**, 2010.